



JRW

PATENT
2870-0276PUS1

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Takuo TANAKA Conf.: 5546
Appl. No.: 10/808,517 Group: 1752
Filed: March 25, 2004 Examiner: UNASSIGNED
For: FILM, OPTICAL MEMORY MATERIAL WITH THE
FILM, AND METHOD FOR PRODUCING THE
FILEM

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

August 9, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2003-175819	June 20, 2003

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
Marc S. Weiner, #32,181
P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

MSW/sh
2870-0276PUS1

Attachment(s)

(Rev. 02/12/2004)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Takuo TANAKA et al.
10/808,517 Filed 3/25/04
Birch, Stewart, Kalbach & Birch
703/205-8000
2870-2764051

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月20日

出願番号
Application Number: 特願 2003-175819

[ST. 10/C]: [JP 2003-175819]

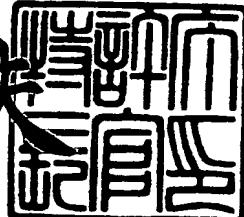
出願人
Applicant(s): 独立行政法人理化学研究所

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2004年 5月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 A31308J
【提出日】 平成15年 6月20日
【特記事項】 特許法第30条第1項の規定の適用を受けようとする特許出願
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所内
【氏名】 田中 拓男
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所内
【氏名】 河田 聰
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所内
【氏名】 岡本 隆之
【特許出願人】
【識別番号】 000006792
【氏名又は名称】 理化学研究所
【代理人】
【識別番号】 110000109
【氏名又は名称】 特許業務法人特許事務所サイクス
【代表者】 今村 正純
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 170347
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0205404

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フィルム、フィルムを用いた光メモリ材料、および、フィルムの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

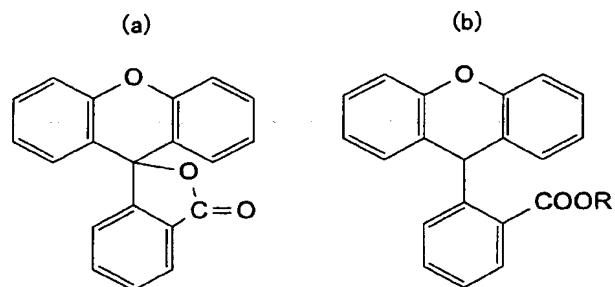
少なくとも、PMMAと、当該PMMA中に分散された、キサンテン骨格とラクトン環とを有する蛍光物質および／またはキサンテン骨格と分子内ラクトン環を形成しうる—COOR基（Rは、水素原子または置換基である）とを有する蛍光物質とから成るフィルム。

【請求項 2】

請求項 1において、前記蛍光物質は、下記一般式（1）（a）および／または（b）で表されることを特徴とするフィルム。

一般式 (1)

【化1】



(式中、Rは、水素原子または置換基を示す)

【請求項 3】

厚さが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項1または2のいずれか1項に記載のフィルム。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれか1項において、前記蛍光物質は、ローダミンBであることを特徴とするフィルム。

【請求項 5】

請求項1～4のいずれか1項に記載のフィルムを用いた光メモリ材料。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の光メモリ材料を用いた 3 次元光メモリ。

【請求項 7】

PMMA と、キサンテン骨格とラクトン環とを有する蛍光物質および／またはキサンテン骨格と分子内ラクトン環を形成しうる-COO-R 基（R は、水素原子または置換基である）とを有する蛍光物質とを、溶媒中で溶解する過程と、前記 PMMA と前記蛍光物質とが溶解した溶液から前記溶媒を除去する過程を含むことを特徴とする、前記 PMMA と前記蛍光物質を含む蛍光材料の製造方法。

【請求項 8】

PMMA と、キサンテン骨格とラクトン環とを有する蛍光物質および／またはキサンテン骨格と分子内ラクトン環を形成しうる-COO-R 基（R は、水素原子または置換基である）とを有する蛍光物質とを、溶媒中で溶解する過程と、前記 PMMA と前記蛍光物質とが溶解した溶液から前記溶媒を除去する過程を含むことを特徴とする、前記 PMMA と前記蛍光物質を含むフィルムの製造方法。

【請求項 9】

フィルムの厚さが 10 μm 以下である、請求項 8 に記載のフィルムの製造方法。

【請求項 10】

請求項 8 または 9 のいずれかに記載の方法で製造したフィルム。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本願発明は、PMMA 中に蛍光物質が分散したフィルム、当該フィルムを用いた光メモリ材料、当該光メモリ材料を用いた 3 次元メモリに関する。また、PMMA と蛍光物質を含むフィルムの製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

近年、光メモリの記録容量は急激に増大しつつある。これは、高度情報社会の進展から来るニーズの高まりによるものであり、現在 CD で 650 MByte、片面一層の DVD で 4.7 GByte と、数年前では考えられなかつた記録容量となっ

ている。そして今後もこの傾向は続き、光メモリは近い将来、T(テラ)Byte～P(ペタ)Byteクラスの記録容量を持つ超大容量光メモリが要求されると考えられる。光メモリの長所としては、可搬性、記録寿命、対振動性や大量複製技術などがあげられる。このため、磁気記録より優れている。また、容量の点から、半導体メモリ（スマートメディアやメモリースティック）よりも勝る。今後もインターネットやデジタルビデオ／カメラ、ハイビジョンテレビなどの一般家庭への普及と共に、光メモリはますます必要とされ、期待されていくものと予想される。

【0003】

光メモリの記録密度は、光をどこまで小さく絞り込めるかに依存する。集光スポットの大きさは、光の持つ波としての性質で決まる。そして、そのサイズは、波動性による回折現象により、波長程度に制限される。すでに、光メモリの性能は、この物理的限界に近づきつつあるのが現状である。

【0004】

現在、この問題を解決する新たな技術的ブレークスルーが求められおり、その手法としては、（A）より波長の短い光源を用いる手法、（B）近接場光学を用いて波長の制限そのものを克服する手法、（C）記録する領域を2次元平面から3次元空間に広げる手法などが盛んに研究されている。しかし、（A）より波長の短い光源を用いる手法は、当該光を使用可能な半導体レーザー自体の開発が困難である。加えて、そのような波長域では透過率の高い光学材料も少なくなる事からも現実的な手法ではない。また、（B）近接場光学を用いて波長の制限そのものを克服する手法は、近接場記録では、光ヘッドと記録媒体との間隔を数ナノメートルに近づけ、さらにそれを高精度で保持する必要がある。これは、技術的な難しさに加え光のリモート性が活かせないといった欠点があげられる。それに対し、（C）3次元空間に記録する手法は、従来の手法の発想の転換といえ、高い可能性を秘めているといえる。

【0005】

3次元空間に記録する手法は、CDのように記録媒体に対して一層だけ情報を記録するのではなく、図17で示したように記録媒体内部を積極的に使用し、デ

ータを3次元的に多層に記録する事で情報を記録する空間を増やし、記録容量を大きくするものである。3次元記録を行うには、多層に記録する事が可能な記録媒体、光源および対物レンズを用い3次元空間へ記録し、書き込んだデータを再生する光学系が必要となる。また、その記録媒体、および記録・再生光学系において、それぞれ非線形性な応答特性を持たなくてはならない。それら必要な条件をクリアして、初めて実現する手法と言える。

【0006】

現在において、光工学技術は大幅に進んでおり、上記条件に関して解決する事が可能である。すなわち、記録に関しては、記録媒体にレーザー光を集光し、光強度の大きなスポット位置で非線形に物質の化学変化を起こす事で可能になる。また、再生に関しては、奥行き方向にも分解能を持ち、また面内分解能も通常にインコヒーレントな明視野顕微鏡と較べて2倍になる特徴があるレーザー走査型共焦点顕微鏡を用いることで可能となる。これまで、非線形な応答特性を持つ記録材料としては、屈折率分布として情報を記録するフォトポリマーやフォトリフラクティブ結晶、フォトクロミック材料を用いたものや、ウレタンウレア共重合体を用いたものなどが提案されている。これら記録材料、および記録・再生光学系を用いた手法など、3次元光メモリは盛んに研究されている。

【0007】

反射型光メモリとして、CDやDVDが知られている。これらは、記録面に0／1の情報に合わせて凹凸を作製し、その部分に集光した光を当て、反射する光の強度を検出器で読む手法を用いている。また、CD-RやDVD-Rでは、凹凸をつける代わりに、青緑色の有機色素が塗られており、ここに集光した光を当てて色素を焼き、その焦げ目をCD・DVDの凹凸の代わりとすることでデータとして記録する手法を用いている。一方、蛍光記録型光メモリは、蛍光色素が含まれた記録材料を記録メディアに用いる。記録の際には、集光した光を試料に照射し、照射された部分に蛍光色素の化学変化を起こす。化学変化により、その部分は励起光照射時の蛍光増強度が増強、もしくは低下しており、それらと照射されていない部分の蛍光コントラスト差を用いて0・1の情報を記録する手法である。

【0008】

上記した技術を合わせて用い、蛍光ドットパターンを3次元空間に記録する手法が蛍光記録型3次元多層光メモリである。レーザーから照射された光を、対物レンズにより蛍光試料を含んだ記録材料内部に集光し、蛍光ドットデータとして3次元多層に記録する。記録した情報のデータ再生には、3次元構造を観察可能な光学顕微鏡光学系を用いる。ここでは、落射蛍光型の共焦点顕微鏡の概略をその仕組みと光学系を、図13を用いて説明する。この顕微鏡は、検出器の前にピンホールを置くことが特徴であり、高い3次元分解能を有することが知られている。先ほど記録した蛍光ドットデータに励起光を集光すると、蛍光が出る。その蛍光は、対物レンズを通り、ビームスプリッターにより反射される。反射された蛍光は、検出器の前にあるピンホールを通過し、検出器で検出される。このように、対物レンズの焦点位置からの光はピンホールを通過できるが、焦点位置以外で散乱された光や発光した蛍光は、ピンホールを通過せずにカットされる。したがって光検出器は、焦点位置からの蛍光のみを検出することが可能となり、3次元分解能を持った読み出しを行うことが出来るのである。現在、蛍光物質の発光消光特性を用いた、蛍光記録型光メモリは既に報告されており、その手法の3次元への応用への期待も高まっている。

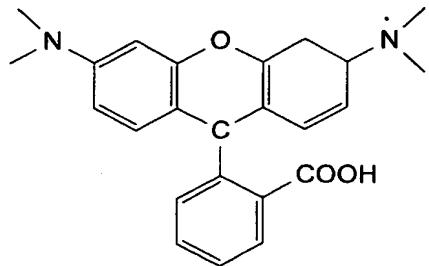
【0009】

ところで、このような光メモリに用いられる材料として、ポリメタクリル酸メチル（以下、PMMAという）とローダミンBを用いたものが検討されている（非特許文献1、2）。これは、以下に述べるローダミンBの特徴を利用したものである。

【0010】

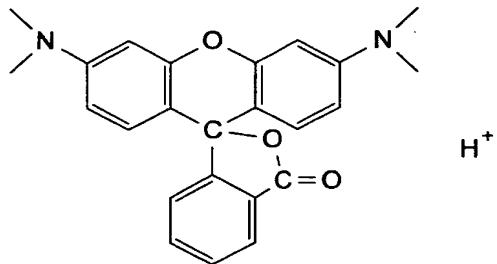
すなわち、ローダミンBは、

【化2】



の状態で存在する場合、赤色を発色し、励起光照射により、蛍光発光を示す。一方、

【化3】



の状態で存在する場合、無色となり、蛍光発光も示さない。すなわち、発色および発光は、共に、ラクトン環の開環／閉環によるものであることが知られている（非特許文献3）。

【0011】

上述の機構を利用した3次元光メモリの記録媒体の研究例が報告されている。非特許文献1には、メタクリル酸メチル（以下、MMAという）のモノマー、重合反応開始剤としてのMMAポリマー、塩化金酸、ローダミンBを調合し、その溶液をカバーガラス上に固めて記録媒体とする研究が発表されている（非特許文献1）。この方法では、ローダミンB分子の近くに3価の金イオンがあると、光励起しても、そのエネルギーが金イオンによって消失され、蛍光の発光が抑止される。そして、紫外光を照射することにより、照射された部分において3価の金イオンが還元され、金微粒子が生成される。金微粒子では、励起光のエネルギーを吸収できず、そのため、蛍光発光する。この紫外光のオン－オフにより、蛍光

パターンを記録することができる。

【0012】

さらに、非特許文献2では、塩化金酸を用いずにローダミンBをドープしたPMMAについて開示されている（非特許文献2）。すなわち、MMAモノマー、ローダミンB、重合開始剤の溶液を重合させたものが知られている。このポリマーに紫外光を照射し、さらに、励起光として緑色光を照射すると、当該照射部分からのみ、蛍光発光が得られる。この紫外光のオンーオフにより、蛍光パターンを記録することができる。

【0013】

具体的には、図18に基づいて説明する。すなわち、a) 通常、溶媒に溶解したローダミンBは赤色であり、波長542.8nmで吸収ピークを持ち、蛍光を発する。b) ローダミンBをPMMA中にドープすると、ローダミンBの色は、退色して無色透明となる。この状態では、励起光を照射しても蛍光を発しない。c) ローダミンBドープPMMAに紫外線を照射すると、照射範囲においてローダミンBが再活性化され、再度赤色が現れる。（d）紫外線照射を行った部分に励起光を照射すると、蛍光を発する。尚、ローダミンBは、波長542.8nmに吸収ピークを持ち、また波長565nmで蛍光ピークを持つ。

【0014】

【非特許文献1】 第62回応用物理学会学術講演開講演予稿集 2001年9月 886頁

【非特許文献2】 第49回応用物理学会関係連合講演会予稿集 2002年3月 1268頁

【非特許文献3】 J. Muto, F. Higuchi, Phys. Lett., 96 A, number 2, 101 (1983年)

【0015】

【課題を解決するための手段】

しかしながら、上述のPMMAとローダミンBを含む材料を、メモリ材料として使用することは、極めて困難であることが、発明者の検討により明らかとなつた。すなわち、従来の技術では、上述のPMMAとローダミンBを含む組成物を

、フィルム状とすることができなかった。例えば、スピンドルコート法により、膜を作成しようとしても、直ぐにすべてが揮発してしまった。これは、PMMAの元となるMMAが、もともと、極めて粘性が低いものであり、また、揮発性が高い液体であることによる。従って、MMAを重合してPMMAを製造する方法を利用しても、ある程度固まりとなったPMMAとローダミンBを含む組成物しか得られなかつた。

【0016】

さらに、今回発明者が検討を行つたところ、従来から知られているMMAを重合させる方法では、重合時に生成されるPMMAの重合度が不明であること、その重合度の不均一性が顕著であること、当該重合反応において、重合度を容易にコントロールすることが困難であることが明らかになつた。このため、表面が均一化し、かつ、均一な厚さの膜は、MMAを重合しても製造することが不可能であることも明らかとなつた。

【0017】

実際、上述の方法で、フィルムに比較的近い、薄い固まりを作成する方法を検討した。具体的には、スライドガラスで、数ミリ程度の幅の空間を作り、その間で上記重合反応を起こさせた。しかしながら、この場合、樹脂内に泡が発生したり、樹脂が白濁したりしてしまつた。加えて、ローダミンBがMMAの重合反応に伴う熱によって変質してしまい、蛍光の発光／消失のメカニズムが起こらないケースも多発した。すなわち、従来の方法では、PMMAとローダミンBを含む組成物から、フィルム状のものを得ることは、不可能であった。特に、蛍光の発光／消失のメカニズムが起こらない可能性のある組成物は、光メモリ材料としては、大いなる欠陥となる。

【0018】

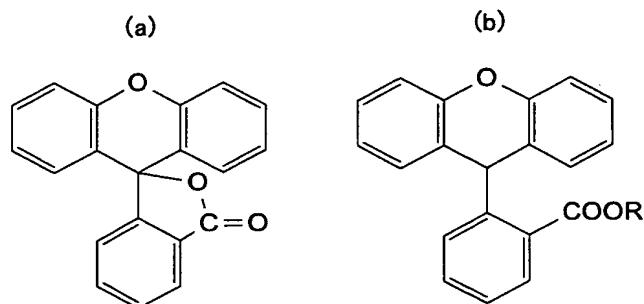
上述の検討の結果、本願発明者は、PMMAを採用する場合に、MMAモノマーを重合する方法を利用しないで、蛍光色素をドープしたPMMAを製造することを試みた。そして、発明者は、PMMAを溶媒に溶解することにより、ローダミンBをドープしうることを見出し、本発明の完成に至つた。具体的には、本願発明では、上記課題を解決すべく、以下の手段を採用した。

[0 0 1 9]

すなわち、少なくとも、PMMAと、当該PMMA中に分散された、キサンテン骨格とラクトン環とを有する蛍光物質および／またはキサンテン骨格と分子内ラクトン環を形成しうる-COOR基（Rは、水素原子または置換基である）とを有する蛍光物質とから成るフィルム；当該フィルムにおいて、前記蛍光物質は、下記一般式（1）（a）および／または（b）で表されることを特徴とするフィルム。

一般式 (1)

〔化4〕



(式中、Rは、水素原子または置換基を示す) ;

【0020】

上記フィルムにおいて、厚さが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるフィルム；上記フィルムにおいて、前記蛍光物質は、ローダミンBであることを特徴とするフィルム；

【0 0 2 1】

上記いずれかのフィルムを用いた光メモリ材料；当該光メモリ材料を用いた3次元光メモリ；を採用した。

【0 0 2 2】

さらに、PMMAと、キサンテン骨格とラクトン環とを有する蛍光物質および／またはキサンテン骨格と分子内ラクトン環を形成しうる-COO-R基（Rは、水素原子または置換基である）とを有する蛍光物質とを、溶媒中で溶解する過程と、前記PMMAと前記蛍光物質とが溶解した溶液から前記溶媒を除去する過程を含むことを特徴とする、前記PMMAと前記蛍光物質を含む蛍光材料の製造方法；

【0023】

PMMAと、キサンテン骨格とラクトン環とを有する蛍光物質および／またはキサンテン骨格と分子内ラクトン環を形成しうる-COO-R基（Rは、水素原子または置換基である）とを有する蛍光物質とを、溶媒中で溶解する過程と、前記PMMAと前記蛍光物質とが溶解した溶液から前記溶媒を除去する過程を含むことを特徴とする、前記PMMAと前記蛍光物質を含むフィルムの製造方法；

【0024】

当該フィルムの製造方法において、フィルムの厚さが $10\mu\text{m}$ 以下であるフィルムの製造方法；上記いずれかのフィルムの製造方法で製造したフィルム；を採用した。

【0025】**【発明の実施の形態】**

以下、本願発明のフィルムについて説明する。本願発明のフィルムに採用するPMMA（以下、「本願フィルムのPMMA」と略すことがある）とは、ポリメタクリル酸メチルのことをいう。すなわち、メタクリル酸メチルのポリマーをいう。本願発明でいう、フィルムとは、例えば、薄い膜を意味する。そして、膜とは、例えば、ものの表面の一部または全部を覆っているもの、あるいは、ものを包むことができる薄いものをいう。

【0026】

本願発明でいう、PMMA中に蛍光物質が分散した状態とは、例えば、PMMA中に蛍光物質が、ほぼ、均等に散らばって存在している状態をいう。従って、必ずしも、均等に分散している必要はない。また、本願発明でいうドープした状態とは、PMMA中に蛍光物質が分散して含まれている状態をいう。

【0027】

本願フィルムのPMMAは、重量平均分子量（以下、M. W. と略すことがある）が、好ましくは、50,000~200,000、より好ましくは、90,000~150,000のものを採用するとよい。このように、本願フィルムのPMMAとして、重量が比較的均一化したものを探用することにより、より容易に、均一した、 $10\mu\text{m}$ 以下、特に、 $1\mu\text{m}$ 以下の厚みの膜が得られる。

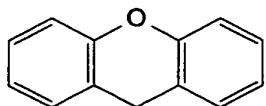
【0028】

本願フィルムのPMMAは、本願発明の精神を逸脱しない限り、特に定めるものではないが、例えば、市販品を利用することができる。具体的には、M.W. 100, 000のPMMA（例えば、和光純薬製、品番：138-02735）、M.W. 120, 000のPMMA（例えば、ALDRICH製、品番：18223-0）、M.W. 350, 000のPMMA（例えば、ALDRICH製、品番：44574-6）、M.W. 700, 000のPMMA（例えば、ナカライトスク製、品番：22726-85）、M.W. 135, 000のPMMA（例えば、東京化成製、品番：M0088、n-13, 500）、M.W. 140, 000のPMMA（例えば、東京化成製、品番：M0088、n-14, 000）や、メルトフロート($g / 10 \text{ min}$) = 2.0、6.0、14.0の各PMMA（例えば、三菱レイヨン製、品番：順に、VH、MD、MF）等を採用することができる。

【0029】

本願発明でいう蛍光物質とは、その希薄溶液において、励起光照射により、蛍光発光する物質をいう。具体的には、希薄溶液中では、当該物質の少なくとも一部が、ラクトン環を開環して、-COOR（Rは、水素原子または置換基を示す）の構造をとり、かつ、PMMAにドープした状態では、当該物質の少なくとも一部が、ラクトン環の構造をとる物質をいう。より具体的には、本願発明でいう蛍光物質とは、キサンテン骨格とラクトン環とを有する蛍光物質および／またはキサンテン骨格と分子内ラクトン環を形成しうる-COOR基（Rは、水素原子または置換基である）とを有する蛍光物質をいう。ここで、キサンテン骨格とは、例えば、

【化5】



で、表される。そして、本願発明でいうキサンテン骨格を有するとは、1以上の

水素原子が、置換されていることをいう。

【0030】

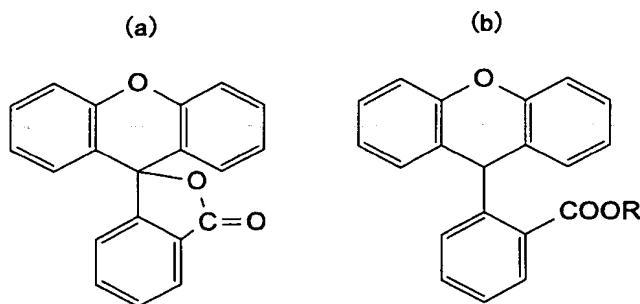
ここで、上述のとおり、本願発明の蛍光物質は、PMMA中にドープした当初の状態では、ラクトン環を形成している。そして、再活性化すると、ラクトン環が開環する。従って、その後、励起光照射することにより、蛍光発光する。尚、 $-COOR$ (Rは、水素原子または置換基を示す) でいう置換基は、ラクトン環の形成を妨げるものでなければ、特に定めるものではないが、例えば、ナトリウム原子、カリウム原子があげられる。このラクトン環の開環／閉環のメカニズムにより、発光のオン／オフのメカニズムが可能となる。

【0031】

本願発明でいう蛍光物質とは、より具体的には、下記一般式(1)(a)および／または(b)で表される構造を有する蛍光物質をいう。

一般式(1)

【化6】



(式中、Rは、水素原子または置換基である)

ここで、ラクトン環は、PMMAにドープした状態では、一般式(1)(a)の形で存在する。そして、再活性化することにより、ラクトン環が開環し(一般式(1)(b))、励起光照射することにより、蛍光発光する。尚、ここでいう置換基とは、上記の置換基Rと同義である。

【0032】

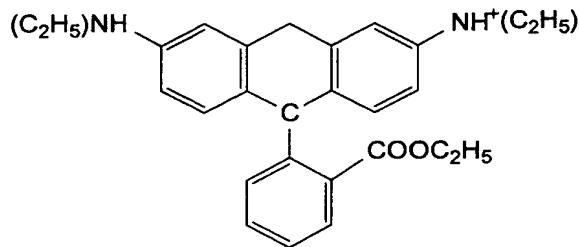
本願フィルムの蛍光物質の具体例をあげると、好ましくは、ローダミンB、フルオレセイン、エオシン、エオシンY、エリスロシン等である。これらの蛍光物

質は、1種類であってもよいし、2種類以上を採用してもよい。ここで、これらの蛍光色素は、いずれも、エタノールや水の希薄溶液において、赤色～紫色を呈する。そして励起光を照射すると、その照射部分が蛍光を発する。そして、これらの蛍光色素は、PMMAにドープした状態でも、その大部分がラクトン環を形成する。このため、蛍光および色素が消失する。この状態で、紫外光あるいは短波長域の可視光を照射すると、色素が再発色する。そしてさらに、励起光を照射することにより、蛍光が再発光する。すなわち、光メモリ材料として採用する場合、この光照射による蛍光の発光／消失のメカニズムが必須となる。そのため、本願フィルムの蛍光物質は、ラクトン環の開環／閉環が可能な構造のものであることを必須の要件とする。尚、蛍光と色素の発光／発色は同じメカニズムにより起こる。すなわち、色素が発色している状態では、励起光の照射により、蛍光が発光する。

【0033】

ところで、本願フィルムの蛍光物質は、ラクトン環を形成することを特徴とするものであるから、ローダミン6Gのように、ラクトン環を形成しないものは本願フィルムの蛍光物質には含まれない。尚、ローダミン6Gは、

【化7】



で表される。

【0034】

本願フィルムの蛍光物質の濃度は、特に定めるものではないが、好ましくは、PMMAに対し、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ 重量%、より好ましくは、PMMAに対し、0.005～0.1重量%である。PMMAに対する濃度を、0.01重量%より低くすることにより、透明度を維持しつつ、質の高い光メモリ材料とすることはできる。特に、ローダミンBを採用する場合、PMMAに対し、0.0

1～0.1重量%が好ましい。

【0035】

好ましい一例として、M.W. 90, 000～150, 000のものを用い、蛍光物質は、当該PMMAに対し、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ 重量%含めるものがあげられる。

【0036】

ここで、再活性化とは、励起光照射により蛍光発光する状態をいい、例えば、紫外線あるいは可視光線照射により、当該状態となる。可視光線照射の場合、好ましくは、短波長光の光である。紫外線あるいは可視光線の具体的な波長を例示すると、500 nm以下、好ましくは、300～500 nmである。特に、400 nm～450 nmの範囲の可視光線を採用することは、紫外領域の半導体のレーザーの開発が困難とされている状況下では、光メモリ材料としての実用化を考慮すると、有用である。

【0037】

本願発明でいう励起光とは、上記蛍光発光のメカニズムを行える限り特に定めるものではないが、例えば、ローダミンBに対しては、好ましくは、波長が530～550 nmのものである。

【0038】

本願フィルムは、その厚さが、10 μm以下、特に、1～2 μmの厚みであるという特徴を有する。従来から、PMMAと蛍光物質を含む組成物については知られていた。さらに、本願発明のフィルムは、その厚さが均一であるため、様々な用途に利用することができる。例えば、蛍光の発光強度分布を利用することによって、光メモリ材料として利用することができる。また、当該光メモリ材料を用いて、2次元メモリや3次元光メモリ、特に、3次元多層メモリとすることができる。

【0039】

本願発明の蛍光材料またはフィルムの製造方法は、PMMAと、キサンテン骨格とラクトン環とを有する蛍光物質および／またはキサンテン骨格と分子内ラクトン環を形成しうる-COO-R基（Rは、水素原子または置換基である）とを有

する蛍光物質とを、溶媒中で溶解する過程と、前記PMMAと前記蛍光物質とが溶解した溶液から前記溶媒を除去する過程を含むことを特徴とする。

【0040】

ここで、フィルム、例えば、膜状のものを製造する方法としては、上記PMMAと蛍光物質が溶解した溶液をガラス板等に滴下し、スピンドルコーティング法等により膜状とする。具体的には、膜の厚さが、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の場合は、スピンドルコーティング法を用いるのが好ましい。また、膜の厚さが、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度の場合は、例えば、ディップコーティング法も採用することができる。尚、フィルムの厚さを測定する方法としては、触針式プロファイラー（（株）アルバック製）等の従来技術を採用することができる。

【0041】

本願発明でいう蛍光材料とは、PMMA中に蛍光物質がドープした状態のものをいい、後述するフィルム状のものの他、固まり状のもの等あらゆる形状のものを含む趣旨である。従来のMMAを重合させる方法では、上述のとおり、固まり状等のものを製造する場合も、気泡が発生してしまう等の問題があったが、本製造方法では、これらを回避している。

【0042】

本願発明のフィルムの製造方法（以下、「本願製造方法」、と略することがある）で採用するPMMAは、上述の本願フィルムのPMMA同様のものを採用することができる。本願発明の特徴は、MMAではなく、すでに、PMMAとなつたものを採用していることである。すなわち、従来、MMAを重合し、その反応系の中に、蛍光色素をドープする方法が開示されていた。しかし、これらの方法では、上述のとおり問題があった。本願製造方法は、これらの問題を解決し、フィルムの厚さが $10 \mu\text{m}$ 以下、特に、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ のものを製造可能としたという特徴を有する。さらに、フィルムが均一である、という顕著な効果を有する。このような、均一かつ、特定の厚さをもつフィルムは従来の製造方法では不可能である。

【0043】

本願製造方法のPMMAの含量は、溶媒に対し、好ましくは、 $5 \sim 35$ 重量%

である。濃度がこの範囲にある場合、均一した $10 \mu\text{m}$ 以下、特に、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の厚みのある膜が、より容易に得られる。粘度が低すぎる場合、例えば、スピノコート法で膜厚を制御することが困難となる。

【0044】

本願製造方法で採用する蛍光色素は、上述の本願フィルムの蛍光色素と同様のものを採用することができる。

【0045】

本願製造方法の溶媒とは、蛍光物質を、PMMA中に、分散させることを目的とする液体をいう。すなわち、本願製造方法の溶媒は、PMMAと蛍光物質とを含む状態で、両者を溶解することができ、かつ、その溶液から除去可能な溶媒であればよい。すなわち、本願製造方法の溶媒は、必ずしも、PMMAまたは蛍光物質に、単独で、溶解する必要は無い。本願製造方法の溶媒は、例えば、非極性溶媒をあげることができる。具体的には、エーテル、アセトン等があげられる。より具体的には、酢酸セロソルブ（酢酸2-エトキシエチル）、ブチルセロソルブ等があげられる。さらに、本願製造方法の溶媒は、低揮発性の溶媒が好ましい。この点、酢酸セロソルブは、溶媒の揮発性が低いため、ゆっくり乾き都合がよい。

【0046】

PMMAと蛍光物質を混合し分散させる方法としては、自然拡散、手動、機械による攪拌等、いずれの方法も採用することができる。PMMAと蛍光物質が混合した状態から当該液体を除去する方法は、特に定めるものではなく、蒸発・揮発、有機溶媒等を用いた分離、機械を用いた分離等、従来から採用されている方法を広く用いることができる。機械を用いた分離としては、例えば、真空乾燥法があげられる。

【0047】

以下、本願発明の実施例について述べる。尚、本願発明が実施例に限定されるものでないことは、いうまでもない。

【0048】

【実施例1】

各種蛍光物質の効果について検討した。すなわち、酢酸セロソルブ（和光化薬製）に、PMMA（M. W. = 100, 000、和光純薬製）を酢酸セロソルブに対し、20重量%の割合で添加し、さらに、下記表1に示す各種蛍光色素を、PMMAに対し、0.003重量%の割合で添加して混合した。これらの試料を各10μlずつ顕微鏡カバーガラスに滴下した。その6分後および1時間後を観察した。その結果を表1および図1に示す。

【0049】

【表1】

	(1)	(2)
ローダミンB (純正化学 製)	○	×
フルオレセイン (和光純薬 製)	○	×
エオシンY (和光純薬 製)	○	×
ローダミンG6 (和光純薬 製)	○	○

【0050】

表1において、○は色素が発色していることを、×は色素が消失していることを示す。表1に示すとおり、ローダミンG6以外については、色素の消失が認められた。すなわち、ローダミンG6以外は、酢酸セロソルブ中で、ラクトン環を形成していると考えられた。図1は、ローダミンBとローダミンG6の①初期状態（カバーガラス滴下直後の状態）、②6分後、③1時間後を、それぞれ、写真撮影したものである。

【0051】

【実施例2】

紫外線照射による蛍光増強特性の測定を行った。すなわち、酢酸セロソルブに、表2に示すような分子量の異なる6種類のPMMAを、酢酸セロソルブに対する含量が10、20、30重量%となるように、それぞれ、混合した。さらに、ローダミンBを当該それぞれのPMMAに対し、3.3×10⁻³、3.3×10⁻³

-2、3. 3×10^{-1} 重量%となるように、それぞれ、混合した。これらの試料をよく混ぜ合わせ、各 $10\mu l$ ずつ顕微鏡カバーガラスに滴下し、シャーレに入れて半日静置して酢酸セロソルブを自然蒸発させた。

【0052】

【表2】

試料番号	平均分子量(M.W.)又は、メルトフローレート(g/10min)	製造元
①	M.W.=100,000	和光純薬
②	M.W.=120,000	ALDRICH
③	M.W.=350,000	ALDRICH
④	メルトフローレート= 2.0(VH)	三菱レイヨン
⑤	メルトフローレート= 6.0(MD)	三菱レイヨン
⑥	メルトフローレート= 14.0(MF)	三菱レイヨン

【0053】

ここで、各試料に、まず、図2に示す光学系を用い、励起光としてYAG Laser光($\lambda = 532\text{ nm}$ 、3. 5mW、Uniphase)を照射した。これにより、各試料からの蛍光をファイバーバンドルによってマルチチャンネル検出器(型番：PMA-11、浜松ホトニクス製)に導いた。ファイバー入射端には、レンズ($f = 150\text{ mm}$)で蛍光を集光し、ノッチフィルターを用いて励起光成分を除いた。また、受光ファイバーの周りをアルミホイルで覆うことにより、迷光の除去を行った。そして、各試料蛍光スペクトルを測定した。さらに、各試料に紫外光照射し、その後の蛍光スペクトルを測定した。

【0054】

図3は、紫外光照射前後における蛍光スペクトルである。ここで、PMMAは、表2の①を採用した。ローダミンBは、PMMAに対し、0. 033重量%含まれている。紫外光照射により、波長 570 nm において、蛍光強度が4. 2倍に増加したのが認められた。

【0055】

図4および図5は、紫外光照射前後における蛍光ピーク強度比を蛍光増強比とし、PMMAに対するローダミンBの濃度との関係を示したものである。図4に

において、PMMAは、表2の①、②、③をそれぞれ採用しており、その含量は、酢酸セロソルブに対し20重量%である。RhB/PMMAは、PMMAに対するRhBの重量%を示している（以下、同じ）。一方、図5において、PMMAは、表2の④、⑤、⑥をそれぞれ採用しており、その含量は、酢酸セロソルブに対し20重量%である。

【0056】

図4において、表2の①、すなわち、M.W.が100,000のものが最もスペクトルピーク比が高かった。また、ローダミンBは、PMMAに対し、0.005~0.1重量%含まれる場合が、最も良好なスペクトルピーク比を示した。図5において、表2の⑥、すなわち、メルトフロート=2.0 g/10 minの場合が、最もスペクトルピーク比が高かった。この場合、ローダミンBは、PMMAに対し、0.003~0.01重量%含まれる場合が、最も良好なスペクトルピーク比を示した。

【0057】

酢酸セロソルブに対するPMMAの濃度は、10、20、30重量%のいずれとした場合も、蛍光増強比に、差異は生じなかった。

【0058】

表3に、上記実験の結果のうち、特に好ましい結果が得られたものについて示す。尚、表3において、PMMAの含量は、酢酸セロソルブに対する割合（重量%）で、ローダミンBは、それぞれ、PMMAに対する割合（重量%）で示している。また、蛍光増強比は、100W水銀ランプ照射前後における、YAG Laser光（ $\lambda = 532 \text{ nm}$ 、3.5 mW）におけるものを採用している。

【0059】

【表3】

	試料番号	
	(1)	(2)
PMMA	M.W.=100,000 (表1の①)	VH (表1の⑥)
PMMAの含量 (重量%)	20	20
ローダミンBの含量 (重量%)	0.0083	0.0033
蛍光増強比	5.13	9.9

【0060】

【実施例3】

上記表2の①示す試料をガラス板上に、スピンドルコーター（製造元：ミカサ、型番：IH-D3）を用いて膜状とし、撮影した。その結果を図6に示す。図6(a)に示すように、肉眼では観察しにくい、非常に薄い、厚さが1μm以下の膜が作成された。膜が作成されている点を明確にするため、スピンドルコーティングをする際に、一部をマスキングし、同様に、膜を作成した。その結果を図6(b)に示す。尚、図6(b)においては、膜があることを示すために、撮影に際し、蛍光灯の反射光を移しこんである。図6(b)で、うっすらとしたピンク色が認められるが、これが、ローダミンBの色素である。一方、図7は、MMAを重合して製造した、PMMAにローダミンBをドープした状態のものである。このように、MMAを重合するには、密閉容器で行う必要があり、このような固まり状のものしかできない。この点から、従来、PMMAにローダミンをドープした状態のフィルムが得られなかったことが明確である。

【0061】

【実施例4】

表3の(1)の試料を用いて、可視光照射による蛍光増強特性を用いて、蛍光ドットによる2次元ドットパターンを作製した。ここで、以下の点を除き、実施例2と同様に行った。

1：可視光として波長442nmのHe-Cd Laser (KL450、Ko

into、18. 2 mW) を用いた。

2：顕微鏡対物レンズを用いレーザーを小さく絞り、ドットパターンを作製した。

3：試料はカバーガラス上に作製し、それをPC制御X-Y-Zステージ（分解能 $0.1\mu\text{m}$ 、LV-641-AE1、中央精機製）を用いて走査した。

4：パターニングを行う上で必要となるレーザーのスイッチとして、音響光学変調素子（AOM：Acoust Optical Modulator、232A-1、ISOMET）を用いた。

【0062】

ここで、AOMは、図8に示すように、超音波が光学ガラスや光学結晶中を伝播するときに生じる屈折率の疎密波を回折格子として用いる素子である。AOMの1次回折光を書き込み光として用いた。He-Cd Laserから出た光をミラーで反射し、PC制御のAOMに入射させた後、空間周波数フィルターに通過した。ここでビーム径を整えムラを無くし、また照射光のビーム径を広げた。広げた光を落射型光学顕微鏡（U-TV1X、オリンパス光学工業製）の対物レンズに入れ、PC制御のX-Y-Zステージ上にのせた試料内部に集光することで、ドットを作製した。作製した蛍光ドットパターンの観察には、ドット作製を行った光学系と同じものを用い、励起光としてはハロゲンランプを用いて観察を行った。

【0063】

以下、図9～12に従ってその結果を説明する。ここで、作製した蛍光ドットパターンの作製条件を表4に示す。図9は表4のA、図10は表4のB、図12は表4のCの条件である。

【0064】

【表4】

	A	B	C
レーザー光パワー(mW)	1.2	1.2	1.2
対物レンズ(倍率)	20	50	50
対物レンズ(NA)	0.5	0.5	0.5
照射時間(s)	0.6~2.9(下から上へ)	0.6~2.9(下から上へ)	0.6
ドット間隔(μm)	横:200、縦:100	横:10、縦:10、15	7
図	図9	図10	図12

【0065】

図9は、波長442nm光を用いて行った蛍光ドットパターンである。図10は、ドットサイズの照射時間依存性を求めるために行ったものである。1ドットあたりの照射時間0.6secにおいて、最小ドットサイズが直径2.7μmという結果が得られた。この範囲での照射時間では、蛍光ドットのコントラストが低くならず、読み取りが、より効果的にできた。図11は、1ドットあたりの照射時間を横軸と、作製されたドットの直径を縦軸として示したものである。これらの結果、上記表3の環境下において、最小ドットサイズは2.7μm、照射時間を増やすほどドットの直径も大きくなることが確認された。尚、文字を書くのに要した時間は3分であった。尚、本実施例では、ドット間隔を7μmとし、0.6sec照射時におけるドットの最小直径を2.7μmとした。そのドットパターニングを図12に示す。

【0066】

【実施例5】

3次元ドットパターンの作製を検討した。ここで、実施例3と同様の蛍光ドットパターン作製光学系を採用し、以下の点について変更を行った。試料内部の3次元空間において、任意の場所にドットパターンを作製する方法は、2次元ドットパターン作製の方法にZ軸ステージの走査を加える事で行った。作製したドットパターンの読み取りは、波長543.5nmのHe-Ne Laserを用い、共焦点蛍光顕微鏡(FV500、オリンパス光学工業)を使用した。共焦点蛍光顕微鏡の構成を、図13に示す。

【0067】

共焦点顕微鏡は、検出器の前にピンホールを置くことが特徴であり、高い3次元分解能を有することが知られている。対物レンズで絞った励起光を、3次元に走査する。作製されたドットに励起光の集光スポットが重なった時、ドットから蛍光が発光する。発光した蛍光は再び対物レンズによりピンホールに結像され、通過した蛍光は検出器で検出される。対物レンズの焦点位置以外からの蛍光は、ピンホールを通過せずにカットされる。したがって焦点位置からのみ蛍光を検出することが可能となり、これを平面について走査後、Z軸奥行き方向にも走査することで、3次元分解能の蛍光強度分布を得ることができる。

【0068】

以下、図14から16を用いて、その結果を説明する。ここで、試料は、表3の（1）を用いた。3次元蛍光ドットパターンの作製条件は表5に示す。図14および15は、表5のAの条件で、図16は、表5のBの条件で測定している。

【0069】

【表5】

	A	B
レーザーパワー(mW)	1.2	1.2
対物レンズ(倍率)	50	50
照射時間(s)	0.5	0.5
ドット間隔:面内方向(μm)	10	7
ドット間隔:奥行き方向(μm)	3	50
図	図15	図16

【0070】

図14は、3次元ドットパターン作製・読み取りの実現性を検証するために行ったものである。横方向に隣り合うドットの奥行き方向の間隔は各3 μm 、全体として45 μm ずらして作製した（図14参照）。また、図14中(a)-(d)は、共焦点顕微鏡の観察面をそれぞれ0、15、30、45 μm としたときの観察像である。面内方向だけでなく、Z方向にステージを走査することにより、奥行き方向にも、ドットパターン作製した。1ドットあたりの最小直径は3 μm であり、奥行き方向に共焦点顕微鏡の焦点面からずれるに従い、ドットサイズが大きくなり、また不明瞭になっていくのも確認された。

【0071】

図15は、図12の(d)の観察結果を用いて、ドットパターンの焦点面からの奥行き方向のずれを横軸に、ドットのサイズを縦軸にプロットしたものである。グラフから、書き込み面が奥行き方向に焦点面から外れるほど、ドットサイズが大きくなるのが確認できた。またその奥行き方向とのずれに対する依存性は、ほぼ線形であることも確認された。

【0072】

図16は、面内方向の書き込み位置を変えず、奥行き方向にのみ $50\mu m$ ずらして作製した3次元ドットパターンについて、共焦点顕微鏡により読み取り面を $42\mu m$ ずらしたものである。図14中(a)は、 $91 \times 98\mu m^2$ の面内にドット総数80で文字「D」が、また、図14中(b)では、(a)と同じ $91 \times 98\mu m^2$ の面内にドット総数54で書かれた文字「Y」が確認できた。また、(a)、(b)それぞれについて、顕微鏡の焦点位置とは、異なる層に書かれたパターンはボケて消えており、各々のパターンが3次元的に分離して再生できることを確認した。

【0073】

【発明の効果】

本願発明では、光メモリに利用可能な厚さのフィルムを作製することが可能となった。さらに、当該フィルムを採用することにより、光メモリ材料、特に、3次元メモリへの利用が可能となった。

【0074】

尚、本願発明においては、樹脂としてPMMAを採用しているが、今後、UV樹脂、ポジ／ネガのフォトレジスト、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリステレン及びポリウレタン等の樹脂材料を用いた光メモリ材料についても、同様のメカニズムにより作製されることが示唆される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

ローダミンBとローダミン6GをドープしたPMMAの経時変化を示す写真である。

【図2】

2次元ドットパターンの全体光学系を示す。

【図3】

紫外光照射前後の蛍光スペクトルを示す。

【図4】

表2の①～③に示す試料の紫外光照射前後の蛍光スペクトルピーク比を示す。

【図5】

表2の④～⑥に示す試料の紫外光照射前後の蛍光スペクトルピーク比を示す。

【図6】

本実施例で製造された膜を作成した写真を示す。

【図7】

従来のMMAを重合して製造した組成物の写真を示す。

【図8】

AOM内における回析の概略図を示す。

【図9】

波長442nm光を用いて行った蛍光ドットパターンを示す。

【図10】

照射時間依存性を示す蛍光ドットパターンを示す。

【図11】

ドットサイズと照射時間の関係を示す。

【図12】

本実施例で書かれた文字のパターンを示す。

【図13】

共焦点蛍光顕微鏡の構成の概略図を示す。

【図14】

共焦点蛍光顕微鏡の観察像を示す。

【図15】

焦点面からの奥行き方向のずれに対する1ドットの最小直径を示す。

【図16】

3次元蛍光ドットパターンを示す。

【図17】

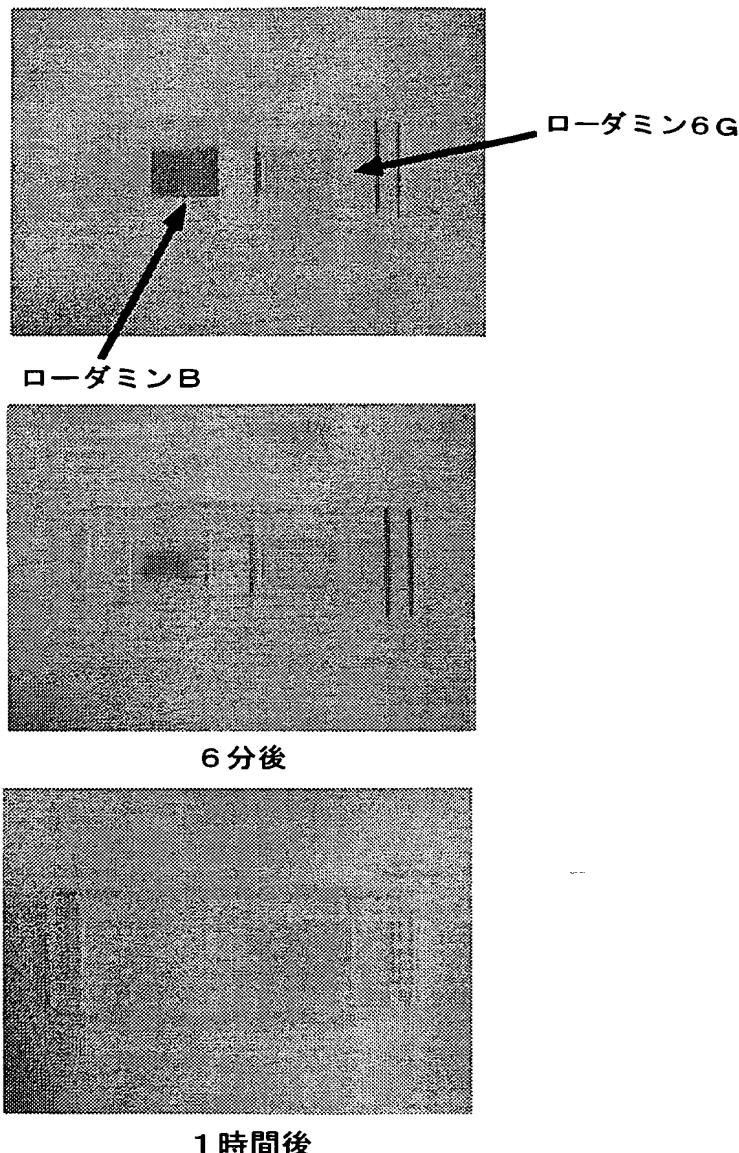
3次元光メモリの概略図を示す。

【図18】

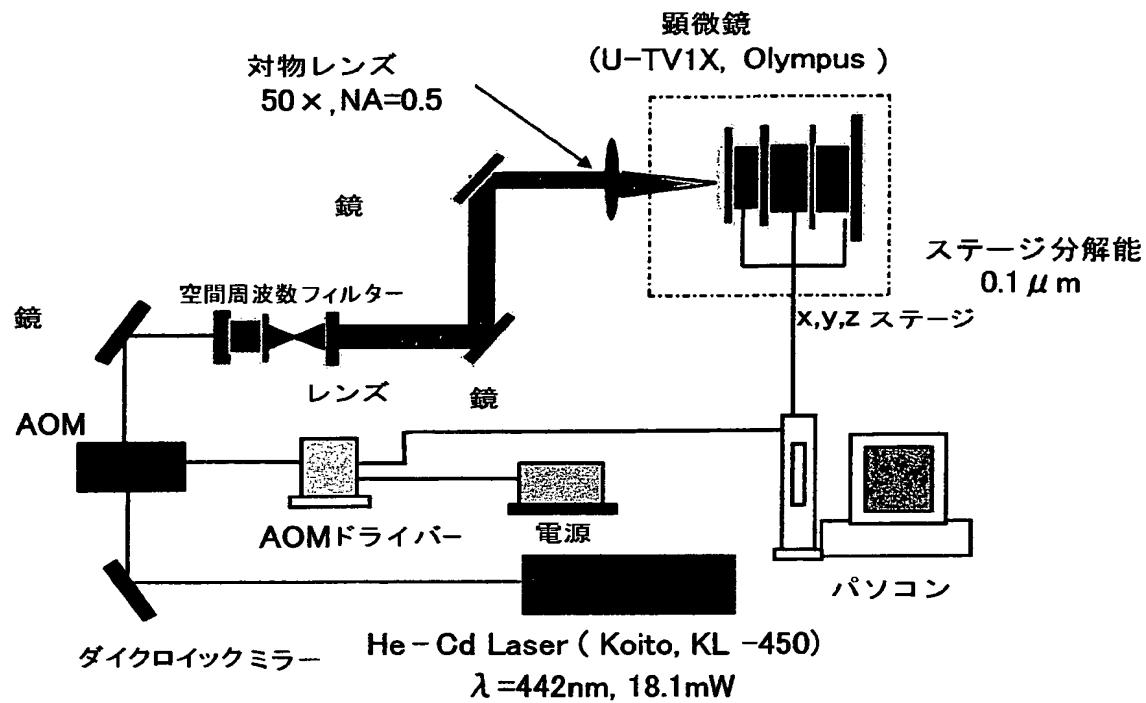
PMM A中におけるローダミンBのメカニズムについての概略図を示す。

【書類名】 図面

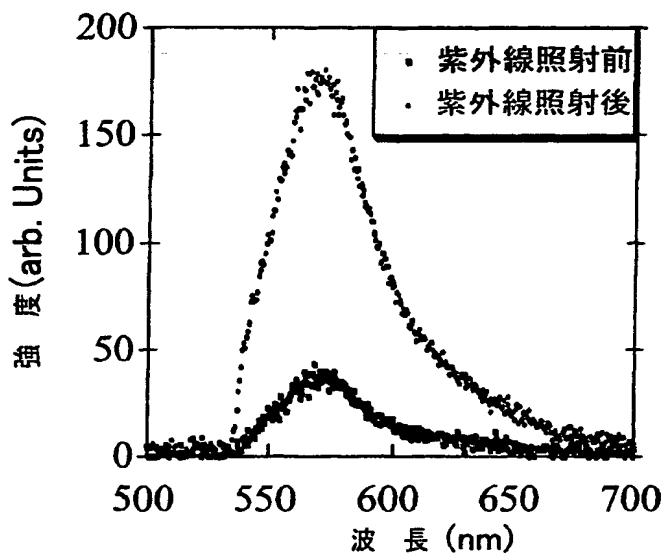
【図 1】



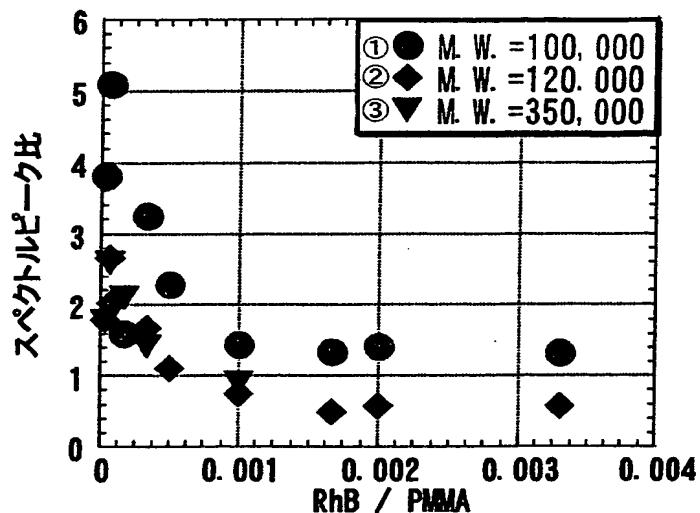
【図 2】



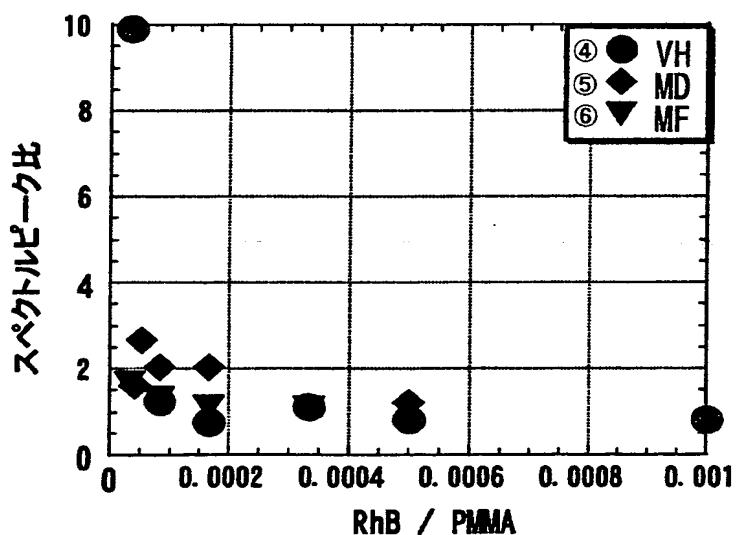
【図 3】



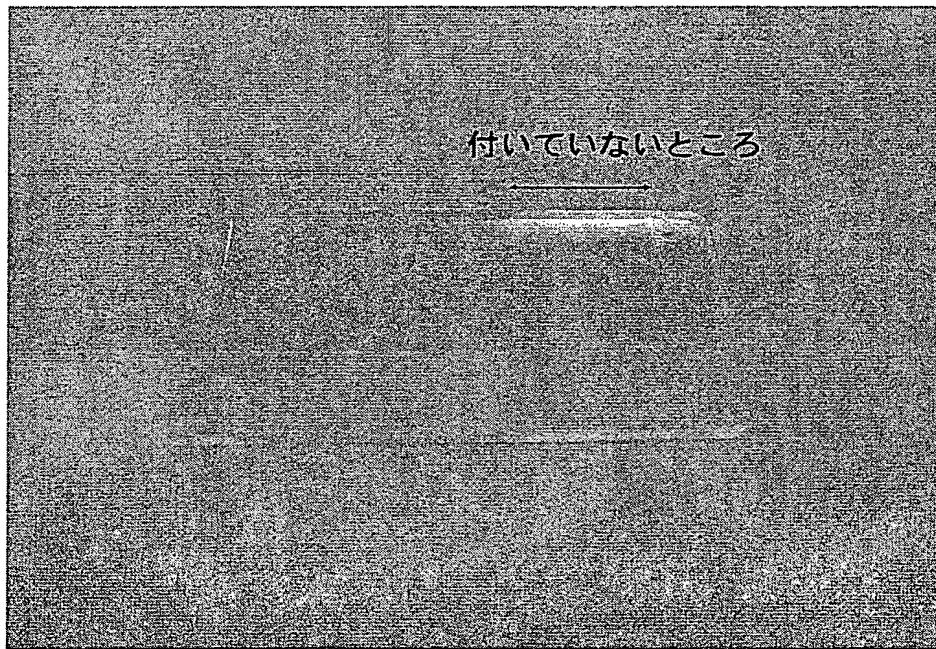
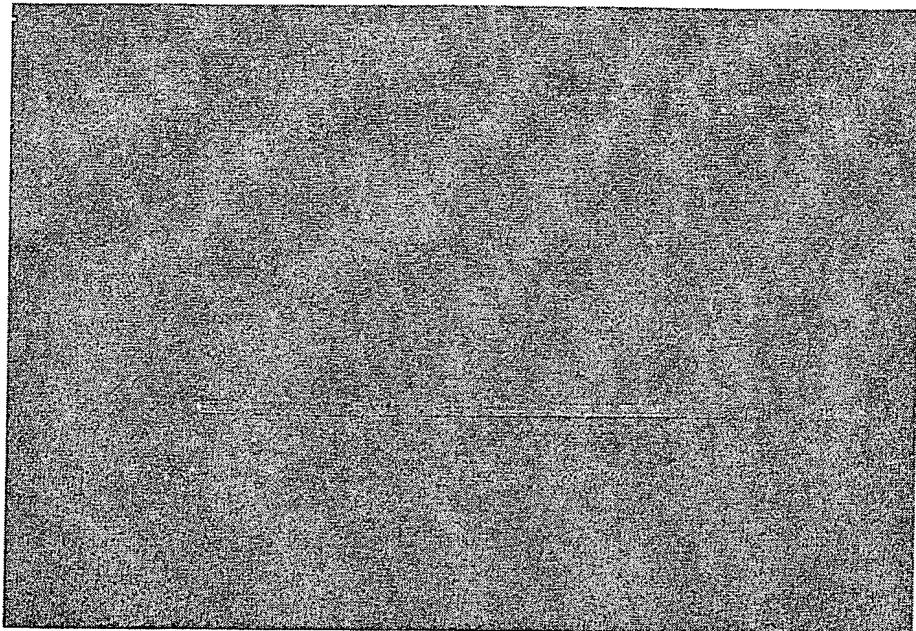
【図4】



【図5】



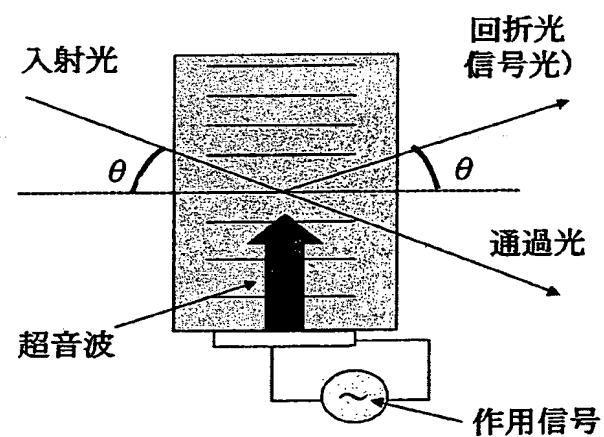
【図6】



【図7】

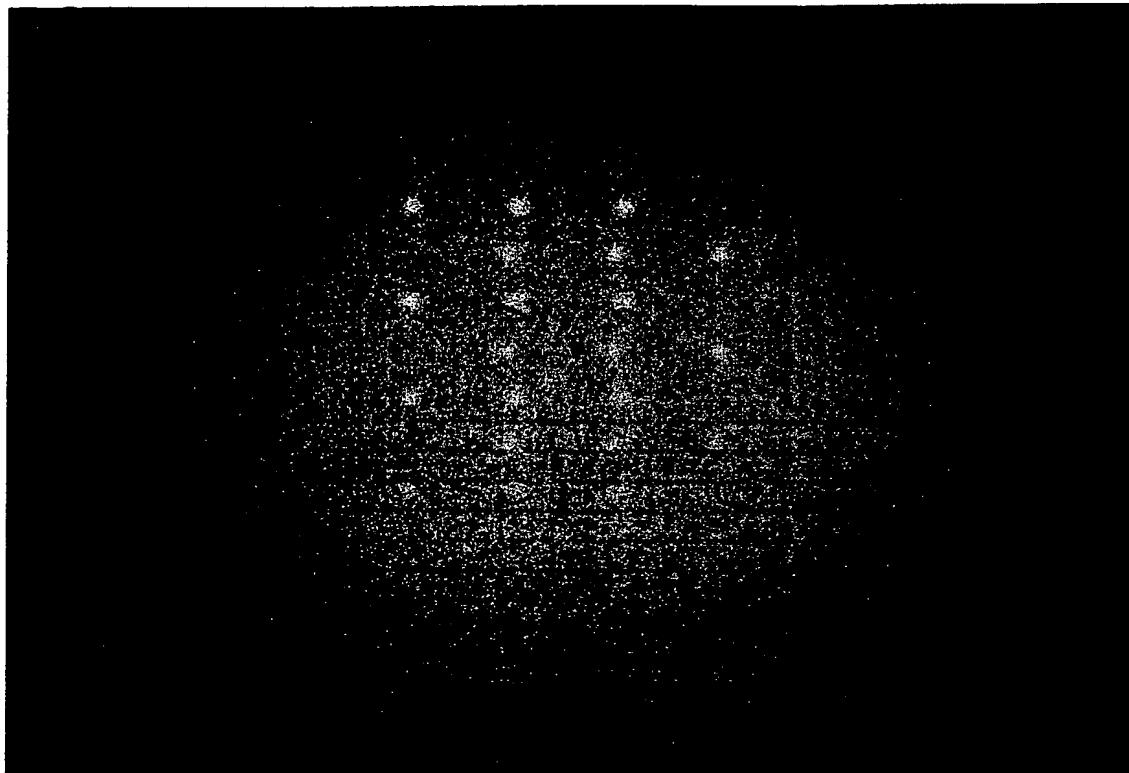


【図8】



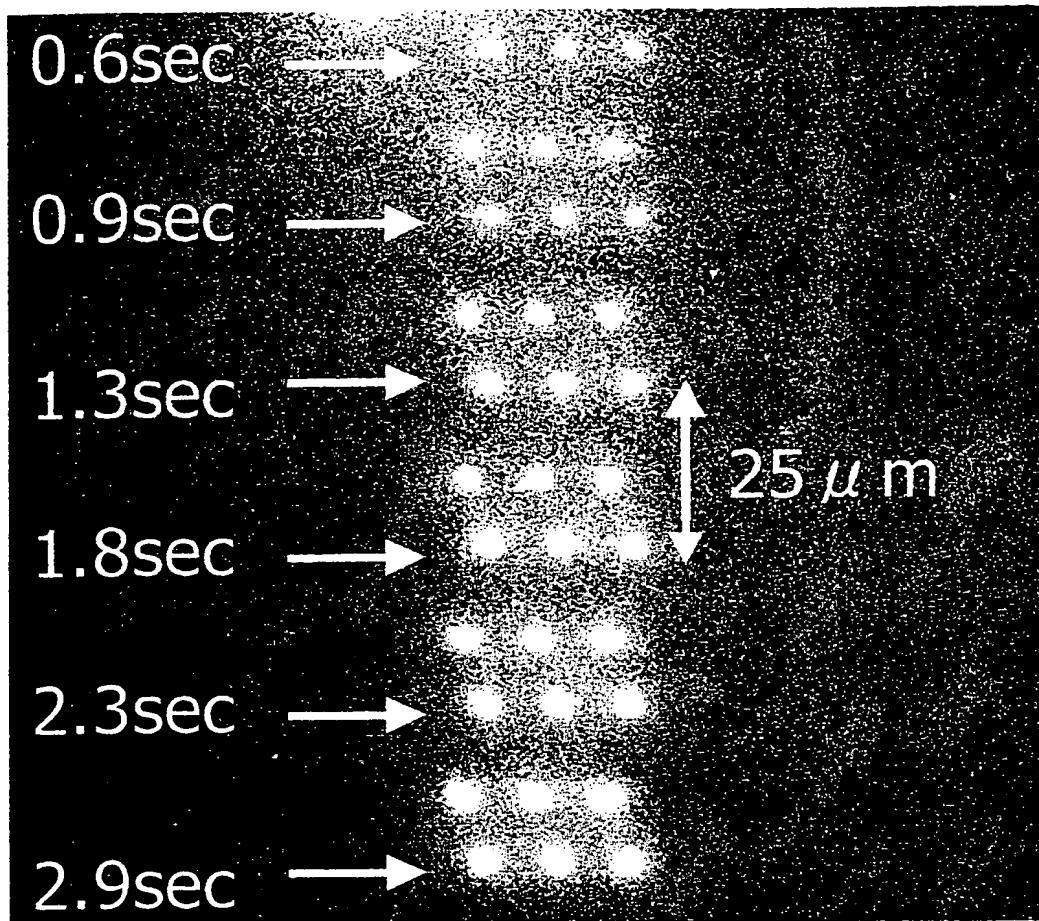
BEST AVAILABLE COPY

【図9】

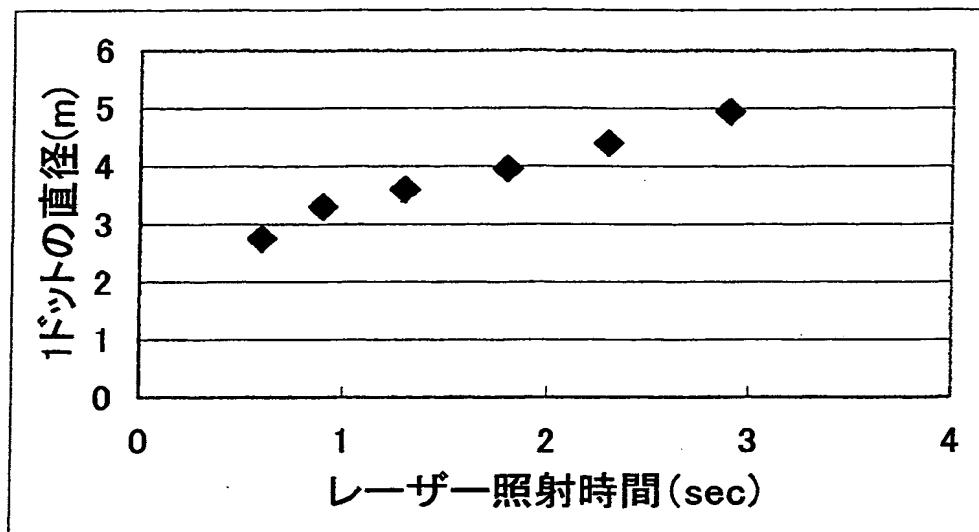


BEST AVAILABLE COPY

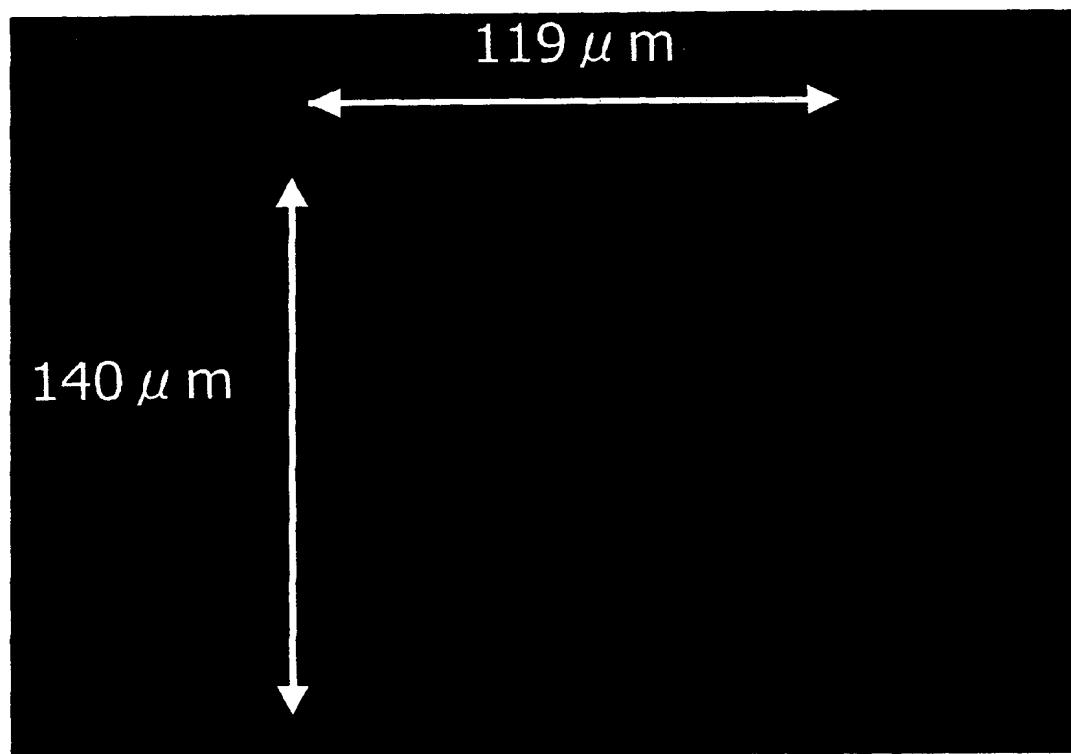
【図10】



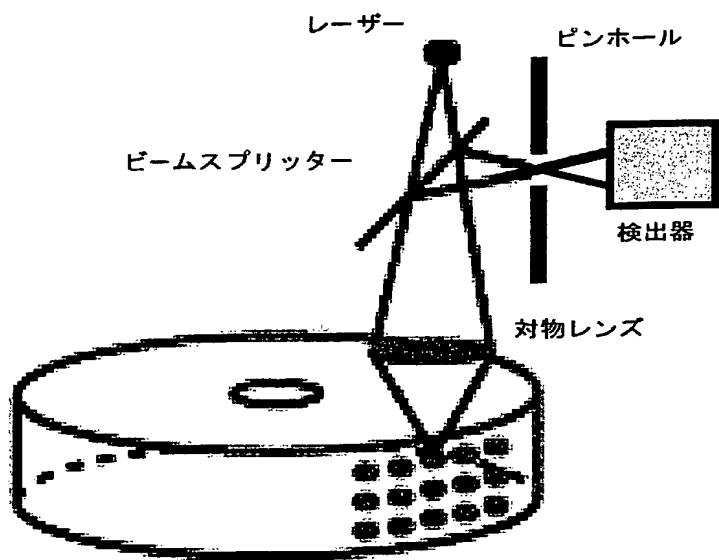
【図11】



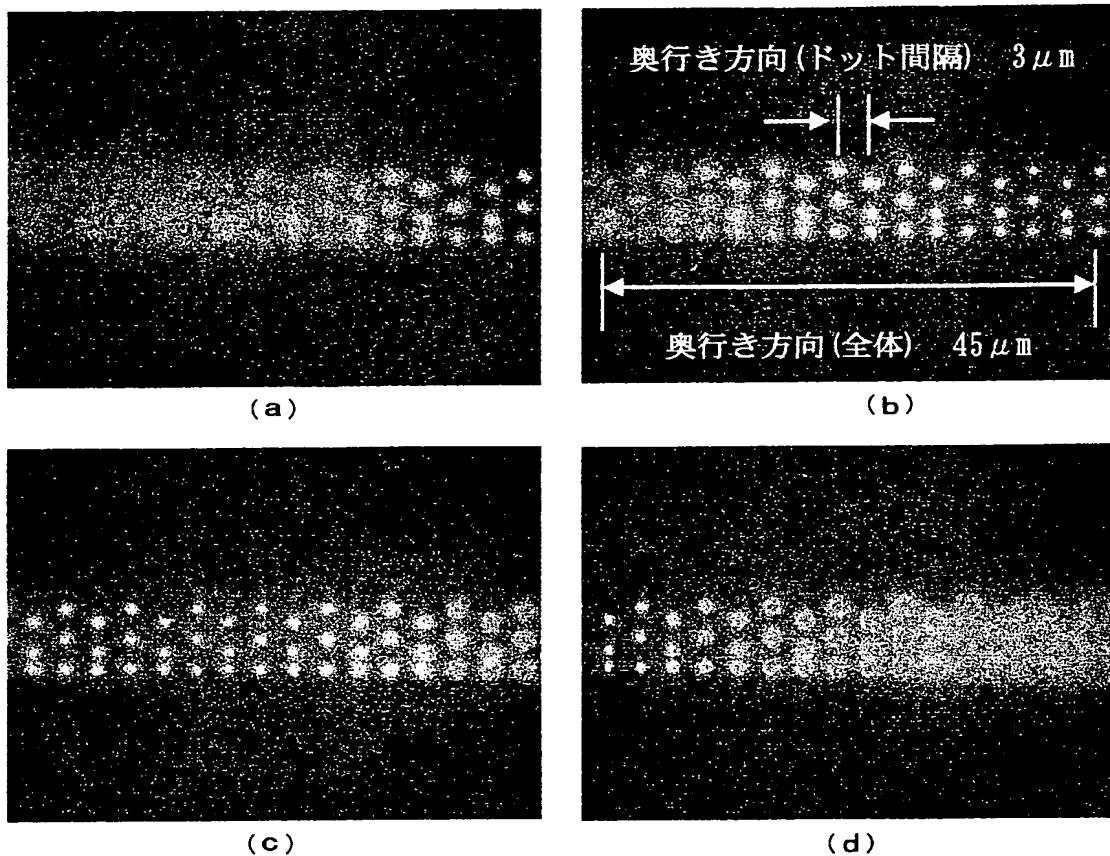
【図12】



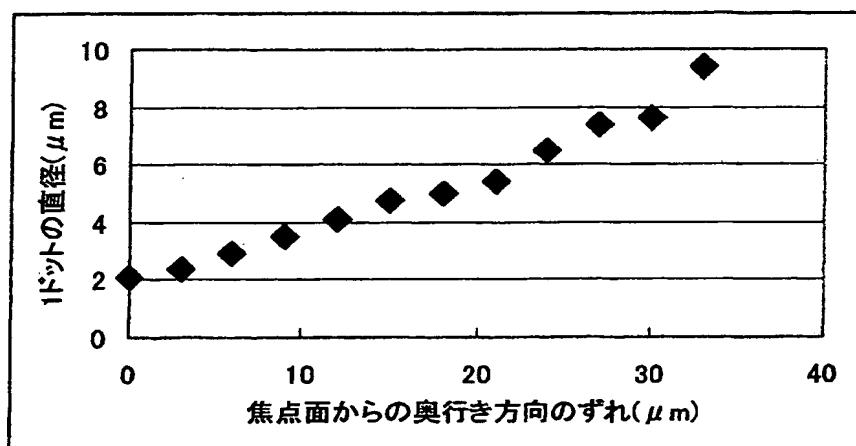
【図13】



【図14】

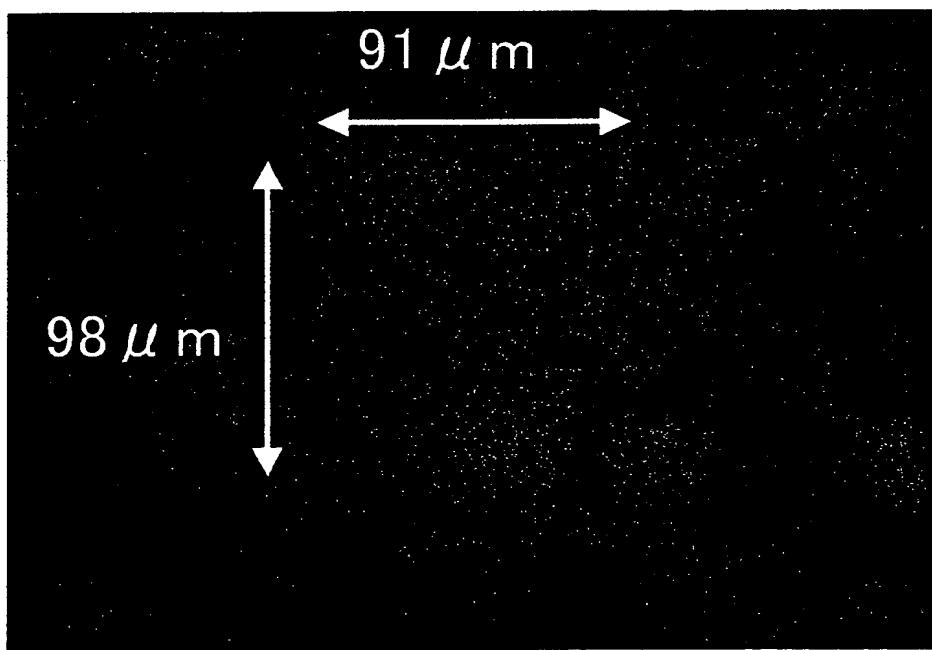
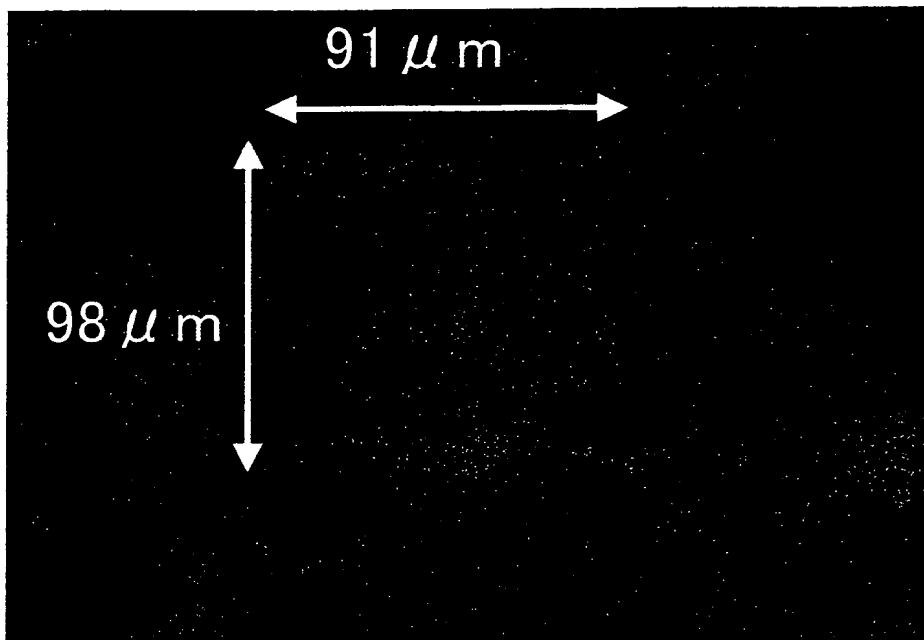


【図15】

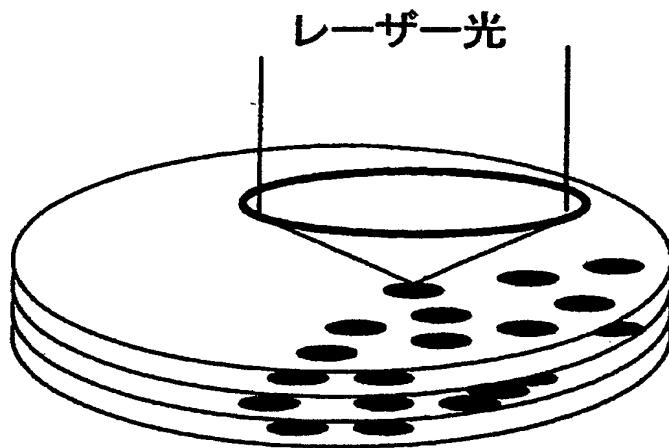


BEST AVAILABLE COPY

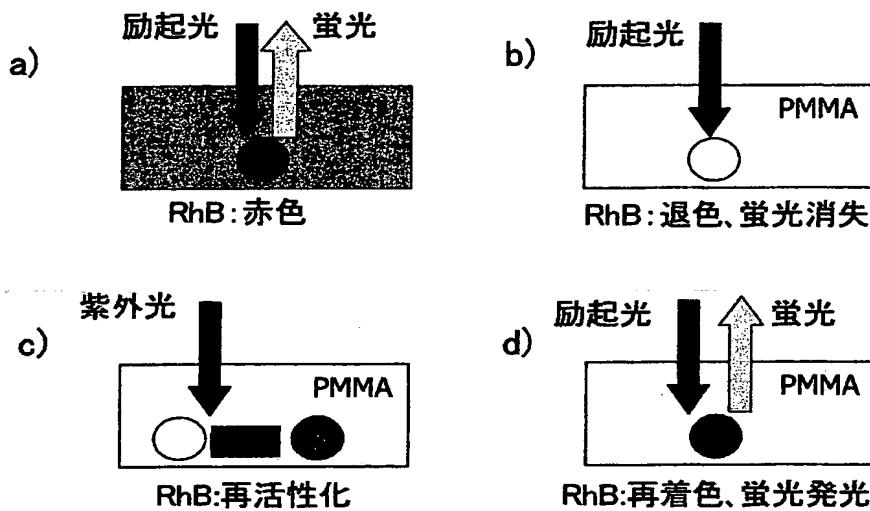
【図16】



【図17】



【図18】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 PMMA中に蛍光物質が分散したフィルム、当該フィルムを用いた光メモリ材料、当該光メモリ材料を用いた3次元メモリを開示する。

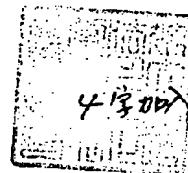
【解決手段】 少なくとも、PMMAと、当該PMMA中に分散された、キサンテン骨格とラクトン環とを有する蛍光物質および／またはキサンテン骨格と分子内ラクトン環を形成しうる-COO-R基（Rは、水素原子または置換基である）とを有する蛍光物質とから成るフィルムを採用した。また、当該フィルムを用いた光メモリ材料、当該光メモリ材料を用いた3次元メモリを採用した。

●

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）
【提出日】 平成15年12月 1日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2003-175819
【承継人】
 【識別番号】 503359821
 【住所又は居所】 埼玉県和光市広沢2番1号
 【氏名又は名称】 独立行政法人理化学研究所
【承継人代理人】
 【識別番号】 100075812
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 吉武 賢次
【提出物件の目録】
 【物件名】 権利の承継を証明する書面 1
 【援用の表示】 平成15年11月20日提出の特許第1575167号外98件
 にかかる一般承継による特許権の移転登録申請書
 【物件名】 登記簿謄本 1
 【援用の表示】 平成15年11月20日提出の特許第1575167号外98件
 にかかる一般承継による特許権の移転登録申請書
 【物件名】 委任状 1

【物件名】

委任状

【添付書類】

委 任 状

私は、

識別番号 100075812 弁理士 吉 武 賢 次 氏
を代理人と定めて下記事項を委任する。

954件

1. 別紙目録に記載の特許出願に関する出願人名義変更届をする件
2. 上記各項の手続を処理するため復代理人を選任及び解任する件

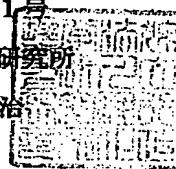
以 上

平成 15 年 11 月 13 日

住所又は居所 埼玉県和光市広沢2番1号

氏名又は名称 独立行政法人 理化学研究所

代表者 理事長 野 依 良 治



目録(1)

1. 特願昭63-235737	51. 特願平07-327372
2. 特願平05-044143	52. 特願平08-000652
3. 特願平05-127257	53. 特願平08-026368
4. 特願平05-127258	54. 特願平08-030850
5. 特願平05-213675	55. 特願平08-041279
6. 特願平05-306164	56. 特願平08-045903
7. 特願平05-328611	57. 特願平08-051604
8. 特願平05-336746	58. 特願平08-065715
9. 特願平06-035100	59. 特願平08-070071
10. 特願平06-061792	60. 特願平08-105667
11. 特願平06-061793	61. 特願平08-107784
12. 特願平06-069150	62. 特願平08-116473
13. 特願平06-097098	63. 特願平08-123475
14. 特願平06-111624	64. 特願平08-127005
15. 特願平06-121100	65. 特願平08-131746
16. 特願平06-145908	66. 特願平08-132846
17. 特願平06-158670	67. 特願平08-132854
18. 特願平06-158671	68. 特願平08-142676
19. 特願平06-165751	69. 特願平08-158078
20. 特願平06-165752	70. 特願平08-167401
21. 特願平06-181857	71. 特願平08-196331
22. 特願平06-235742	72. 特願平08-197050
23. 特願平06-238603	73. 特願平08-197051
24. 特願平06-244764	74. 特願平08-211946
25. 特願平06-248486	75. 特願平08-216506
26. 特願平06-252942	76. 特願平08-216508
27. 特願平06-268723	77. 特願平08-222352
28. 特願平06-293933	78. 特願平08-231066
29. 特願平06-301372	79. 特願平08-233442
30. 特願平06-323795	80. 特願平08-236685
31. 特願平06-324490	81. 特願平08-251410
32. 特願平06-507966 (不取2002-12420) 82.	特願平08-262051
33. 特願平07-007185	83. 特願平08-302896
34. 特願平07-069255	84. 特願平08-308335
35. 特願平07-082880	85. 特願平08-308336
36. 特願平07-083142	86. 特願平08-311467
37. 特願平07-117933	87. 特願平08-315093
38. 特願平07-133487	88. 特願平08-317622
39. 特願平07-205141	89. 特願平08-320241
40. 特願平07-214659	90. 特願平08-506395
41. 特願平07-217276	91. 特願平09-002295
42. 特願平07-236185	92. 特願平09-010602
43. 特願平07-240684	93. 特願平09-019968
44. 特願平07-249244	94. 特願平09-019969
45. 特願平07-259922	95. 特願平09-019971
46. 特願平07-282716	96. 特願平09-024890
47. 特願平07-302793	97. 特願平09-028982
48. 特願平07-306004	98. 特願平09-046824
49. 特願平07-311711	99. 特願平09-049254
50. 特願平07-311715	100. 特願平09-053478

目録(2)

101. 特願平09-054595	151. 特願平10-045434
102. 特願平09-056654	152. 特願平10-049499
103. 特願平09-057342	153. 特願平10-049867
104. 特願平09-058774	154. 特願平10-051489
105. 特願平09-067611	155. 特願平10-051490
106. 特願平09-074394	156. 特願平10-051491
107. 特願平09-080480	157. 特願平10-051492
108. 特願平09-082965	158. 特願平10-051493
109. 特願平09-091523	159. 特願平10-060740
110. 特願平09-091591	160. 特願平10-060741
111. 特願平09-091694	161. 特願平10-061895
112. 特願平09-096968	162. 特願平10-076139
113. 特願平09-099061	163. 特願平10-085207
114. 特願平09-099109	164. 特願平10-085208
115. 特願平09-104093	165. 特願平10-103083
116. 特願平09-119730	166. 特願平10-103115
117. 特願平09-129068	167. 特願平10-103671
118. 特願平09-134525	168. 特願平10-104093
119. 特願平09-147964	169. 特願平10-113493
120. 特願平09-155364	170. 特願平10-116378
121. 特願平09-159963	171. 特願平10-121456
122. 特願平09-163630	172. 特願平10-127520
123. 特願平09-163631	173. 特願平10-136198
124. 特願平09-171924	174. 特願平10-149603
125. 特願平09-175896	175. 特願平10-150494
126. 特願平09-180423	176. 特願平10-151245
127. 特願平09-189436	177. 特願平10-155838
128. 特願平09-198201	178. 特願平10-155841
129. 特願平09-208866	179. 特願平10-156104
130. 特願平09-221067	180. 特願平10-156108
131. 特願平09-228345	181. 特願平10-198313
132. 特願平09-230870	182. 特願平10-200280
133. 特願平09-253740	183. 特願平10-217132
134. 特願平09-256795	184. 特願平10-217180
135. 特願平09-271782	185. 特願平10-222837
136. 特願平09-291995	186. 特願平10-227939
137. 特願平09-287084	187. 特願平10-229591
138. 特願平09-307627	188. 特願平10-232520
139. 特願平09-308597	189. 特願平10-232590
140. 特願平09-309848	190. 特願平10-236009
141. 特願平09-327140	191. 特願平10-237485
142. 特願平09-327609	192. 特願平10-238144
143. 特願平09-328742	193. 特願平10-245293
144. 特願平09-360327	194. 特願平10-250598
145. 特願平10-002030	195. 特願平10-250611
146. 特願平10-010471	196. 特願平10-252128
147. 特願平10-014152	197. 特願平10-260347
148. 特願平10-015690	198. 特願平10-260416
149. 特願平10-024892	199. 特願平10-268791
150. 特願平10-043335	200. 特願平10-269859

目録(3)

201. 特願平10-272529	251. 特願平11-135137
202. 特願平10-280351	252. 特願平11-135482
203. 特願平10-308533	253. 特願平11-143429
204. 特願平10-309765	254. 特願平11-144005
205. 特願平10-311673	255. 特願平11-147097
206. 特願平10-311674	256. 特願平11-151099
207. 特願平10-311675	257. 特願平11-166247
208. 特願平10-314856	258. 特願平11-173839
209. 特願平10-315751	259. 特願平11-179278
210. 特願平10-338896	260. 特願平11-186052
211. 特願平10-338897	261. 特願平11-193235
212. 特願平10-338898	262. 特願平11-224269
213. 特願平10-338899	263. 特願平11-225060
214. 特願平10-352428	264. 特願平11-225832
215. 特願平10-354665	265. 特願平11-225839
216. 特願平10-363297	266. 特願平11-226176
217. 特願平10-363329	267. 特願平11-234800
218. 特願平10-506788	268. 特願平11-240325
219. 特願平10-532832	269. 特願平11-240910
220. 特願平10-535583	270. 特願平11-241737
221. 特願平11-008183	271. 特願平11-242438
222. 特願平11-013380	272. 特願平11-242490
223. 特願平11-015176	273. 特願平11-253851
224. 特願平11-031724	274. 特願平11-260947
225. 特願平11-035776	275. 特願平11-277759
226. 特願平11-046372	276. 特願平11-278976
227. 特願平11-055835	277. 特願平11-279324
228. 特願平11-055867	278. 特願平11-281632
229. 特願平11-055930	279. 特願平11-303976
230. 特願平11-056957	280. 特願平11-309616
231. 特願平11-057381	281. 特願平11-315036
232. 特願平11-057749	282. 特願平11-321282
233. 特願平11-058103	283. 特願平11-336079
234. 特願平11-061079	284. 特願平11-346467
235. 特願平11-061080	285. 特願平11-354563
236. 特願平11-064193	286. 特願平11-360274
237. 特願平11-064372	287. 特願平11-365899
238. 特願平11-064506	288. 特願平11-373483
239. 特願平11-065136	289. 特願平11-510791
240. 特願平11-074385	290. 特願平11-515324
241. 特願平11-081225	291. 特願2000-001783
242. 特願平11-090383	292. 特願2000-005221
243. 特願平11-091875	293. 特願2000-009363
244. 特願平11-103231	294. 特願2000-010516
245. 特願平11-104509	295. 特願2000-011147
246. 特願平11-106920	296. 特願2000-011623
247. 特願平11-124187	297. 特願2000-016518
248. 特願平11-130771	298. 特願2000-016622
249. 特願平11-130814	299. 特願2000-017112
250. 特願平11-130815	300. 特願2000-018612

目録(4)

301.	特願2000-019195	351.	特願2000-141763
302.	特願2000-019528	352.	特願2000-148843
303.	特願2000-020067	353.	特願2000-152455
304.	特願2000-030321	354.	特願2000-152469
305.	特願2000-034109	355.	特願2000-154484
306.	特願2000-039082	356.	特願2000-161895
307.	特願2000-040355	357.	特願2000-163122
308.	特願2000-041927	358.	特願2000-164584
309.	特願2000-041929	359.	特願2000-179723
310.	特願2000-045318	360.	特願2000-181281
311.	特願2000-045855	361.	特願2000-184259
312.	特願2000-051488	362.	特願2000-184295
313.	特願2000-051650	363.	特願2000-191007
314.	特願2000-052040	364.	特願2000-191265
315.	特願2000-053707	365.	特願2000-192332
316.	特願2000-054949	366.	特願2000-193817
317.	特願2000-056093	367.	特願2000-195384
318.	特願2000-056879	368.	特願2000-196991
319.	特願2000-057564	369.	特願2000-197022
320.	特願2000-057565	370.	特願2000-202801
321.	特願2000-057566	371.	特願2000-216457
322.	特願2000-058133	372.	特願2000-223714
323.	特願2000-058282	373.	特願2000-224970
324.	特願2000-062316	374.	特願2000-225486
325.	特願2000-064142	375.	特願2000-225864
326.	特願2000-064209	376.	特願2000-225978
327.	特願2000-071119	377.	特願2000-226361
328.	特願2000-076122	378.	特願2000-229191
329.	特願2000-085874	379.	特願2000-230551
330.	特願2000-089078	380.	特願2000-237165
331.	特願2000-092693	381.	特願2000-237166
332.	特願2000-100395	382.	特願2000-237533
333.	特願2000-105139	383.	特願2000-246309
334.	特願2000-105917	384.	特願2000-248331
335.	特願2000-107160	385.	特願2000-249232
336.	特願2000-108409	386.	特願2000-256149
337.	特願2000-109638	387.	特願2000-257080
338.	特願2000-109954	388.	特願2000-257083
339.	特願2000-118361	389.	特願2000-260030
340.	特願2000-120874	390.	特願2000-261233
341.	特願2000-123634	391.	特願2000-264743
342.	特願2000-128431	392.	特願2000-265344
343.	特願2000-131049	393.	特願2000-278502
344.	特願2000-131050	394.	特願2000-279557
345.	特願2000-131745	395.	特願2000-292422
346.	特願2000-134427	396.	特願2000-292832
347.	特願2000-136551	397.	特願2000-299812
348.	特願2000-136572	398.	特願2000-307464
349.	特願2000-138977	399.	特願2000-308248
350.	特願2000-141566	400.	特願2000-309581

目録(5)

401.	特願2000-319775	451.	特願2001-071435
402.	特願2000-322056	452.	特願2001-072650
403.	特願2000-333311	453.	特願2001-072668
404.	特願2000-334686	454.	特願2001-072963
405.	特願2000-334969	455.	特願2001-073028
406.	特願2000-343912	456.	特願2001-074964
407.	特願2000-347398	457.	特願2001-074965
408.	特願2000-347865	458.	特願2001-077257
409.	特願2000-358121	459.	特願2001-078671
410.	特願2000-368566	460.	特願2001-084173
411.	特願2000-374626	461.	特願2001-089541
412.	特願2000-375090	462.	特願2001-091911
413.	特願2000-378421	463.	特願2001-092337
414.	特願2000-378942	464.	特願2001-116171
415.	特願2000-378950	465.	特願2001-124294
416.	特願2000-384771	466.	特願2001-124452
417.	特願2000-387016	467.	特願2001-127575
418.	特願2000-394815	468.	特願2001-127576
419.	特願2000-396445	469.	特願2001-135357
420.	特願2000-399940	470.	特願2001-137087
421.	特願2000-400336	471.	特願2001-138103
422.	特願2000-401110	472.	特願2001-142583
423.	特願2000-401245	473.	特願2001-147081
424.	特願2000-401258	474.	特願2001-152364
425.	特願2000-503838	475.	特願2001-152379
426.	特願2000-571733	476.	特願2001-153447
427.	特願2000-571943	477.	特願2001-155572
428.	特願2000-602588	478.	特願2001-163740
429.	特願2000-602900	479.	特願2001-164819
430.	特願2000-618709	480.	特願2001-164997
431.	特願2001-003476	481.	特願2001-165133
432.	特願2001-005615	482.	特願2001-167910
433.	特願2001-007979	483.	特願2001-168784
434.	特願2001-016626	484.	特願2001-171705
435.	特願2001-025030	485.	特願2001-173331
436.	特願2001-037141	486.	特願2001-174421
437.	特願2001-037147	487.	特願2001-174553
438.	特願2001-042501	488.	特願2001-175898
439.	特願2001-044933	489.	特願2001-178169
440.	特願2001-047762	490.	特願2001-179858
441.	特願2001-050645	491.	特願2001-180552
442.	特願2001-053550	492.	特願2001-180554
443.	特願2001-054717	493.	特願2001-187735
444.	特願2001-059115	494.	特願2001-197185
445.	特願2001-059892	495.	特願2001-197897
446.	特願2001-060848	496.	特願2001-200854
447.	特願2001-062703	497.	特願2001-201356
448.	特願2001-065799	498.	特願2001-202971
449.	特願2001-065917	499.	特願2001-203089
450.	特願2001-068285	500.	特願2001-206505

目録(6)

501.	特願2001-206522	551.	特願2001-325367
502.	特願2001-206523	552.	特願2001-326872
503.	特願2001-209305	553.	特願2001-327853
504.	特願2001-212947	554.	特願2001-329023
505.	特願2001-216505	555.	特願2001-332168
506.	特願2001-220219	556.	特願2001-337467
507.	特願2001-226176	557.	特願2001-339396
508.	特願2001-228287	558.	特願2001-339593
509.	特願2001-228374	559.	特願2001-346035
510.	特願2001-235412	560.	特願2001-347316
511.	特願2001-235747	561.	特願2001-347637
512.	特願2001-238951	562.	特願2001-349614
513.	特願2001-241023	563.	特願2001-351730
514.	特願2001-243930	564.	特願2001-352189
515.	特願2001-246642	565.	特願2001-353038
516.	特願2001-249976	566.	特願2001-358446
517.	特願2001-254377	567.	特願2001-358581
518.	特願2001-254378	568.	特願2001-359710
519.	特願2001-255589	569.	特願2001-374928
520.	特願2001-256576	570.	特願2001-376591
521.	特願2001-257188	571.	特願2001-378757
522.	特願2001-261158	572.	特願2001-380473
523.	特願2001-266004	573.	特願2001-382537
524.	特願2001-266069	574.	特願2001-382539
525.	特願2001-266454	575.	特願2001-382599
526.	特願2001-267194	576.	特願2001-385258
527.	特願2001-267379	577.	特願2001-385512
528.	特願2001-267863	578.	特願2001-385513
529.	特願2001-272977	579.	特願2001-385538
530.	特願2001-273964	580.	特願2001-388116
531.	特願2001-276053	581.	特願2001-390122
532.	特願2001-279406	582.	特願2001-392087
533.	特願2001-280319	583.	特願2001-392088
534.	特願2001-285145	584.	特願2001-395196
535.	特願2001-291059	585.	特願2001-396120
536.	特願2001-292223	586.	特願2001-397762
537.	特願2001-292224	587.	特願2001-397998
538.	特願2001-293000	588.	特願2001-401139
539.	特願2001-293054	589.	特願2001-515803
540.	特願2001-293936	590.	特願2001-523852
541.	特願2001-294013	591.	特願2001-557672
542.	特願2001-298140	592.	特願2002-000993
543.	特願2001-298402	593.	特願2002-005746
544.	特願2001-307340	594.	特願2002-010344
545.	特願2001-309501	595.	特願2002-011558
546.	特願2001-309508	596.	特願2002-019752
547.	特願2001-309984	597.	特願2002-020329
548.	特願2001-310554	598.	特願2002-022499
549.	特願2001-313430	599.	特願2002-028046
550.	特願2001-319360	600.	特願2002-028109

目録(7)

601.	特願2002-040151	651.	特願2002-162157
602.	特願2002-042829	652.	特願2002-162211
603.	特願2002-044340	653.	特願2002-162365
604.	特願2002-044640	654.	特願2002-167759
605.	特願2002-046188	655.	特願2002-170068
606.	特願2002-047799	656.	特願2002-170902
607.	特願2002-053190	657.	特願2002-176435
608.	特願2002-053575	658.	特願2002-176583
609.	特願2002-055272	659.	特願2002-183722
610.	特願2002-057253	660.	特願2002-185966
611.	特願2002-057565	661.	特願2002-187362
612.	特願2002-057935	662.	特願2002-187957
613.	特願2002-057963	663.	特願2002-188281
614.	特願2002-066249	664.	特願2002-189265
615.	特願2002-070624	665.	特願2002-194627
616.	特願2002-070987	666.	特願2002-197812
617.	特願2002-071924	667.	特願2002-201443
618.	特願2002-074902	668.	特願2002-201575
619.	特願2002-078164	669.	特願2002-202118
620.	特願2002-081467	670.	特願2002-205814
621.	特願2002-081502	671.	特願2002-205825
622.	特願2002-083081	672.	特願2002-217714
623.	特願2002-084139	673.	特願2002-221188
624.	特願2002-085017	674.	特願2002-225469
625.	特願2002-087342	675.	特願2002-225724
626.	特願2002-094681	676.	特願2002-226859
627.	特願2002-095132	677.	特願2002-227286
628.	特願2002-095389	678.	特願2002-229686
629.	特願2002-100431	679.	特願2002-230562
630.	特願2002-106561	680.	特願2002-235294
631.	特願2002-119320	681.	特願2002-235737
632.	特願2002-120371	682.	特願2002-236838
633.	特願2002-123347	683.	特願2002-237058
634.	特願2002-128854	684.	特願2002-237092
635.	特願2002-133717	685.	特願2002-248946
636.	特願2002-133749	686.	特願2002-253322
637.	特願2002-134313	687.	特願2002-253689
638.	特願2002-141187	688.	特願2002-253697
639.	特願2002-141438	689.	特願2002-254096
640.	特願2002-142260	690.	特願2002-257924
641.	特願2002-149471	691.	特願2002-260788
642.	特願2002-149931	692.	特願2002-261499
643.	特願2002-150541	693.	特願2002-264969
644.	特願2002-154688	694.	特願2002-267114
645.	特願2002-154695	695.	特願2002-268987
646.	特願2002-154823	696.	特願2002-270917
647.	特願2002-158237	697.	特願2002-271375
648.	特願2002-158352	698.	特願2002-271473
649.	特願2002-160277	699.	特願2002-273996
650.	特願2002-162148	700.	特願2002-274469

目録(8)

701.	特願2002-276051	751.	特願2003-012738
702.	特願2002-282746	752.	特願2003-012774
703.	特願2002-286487	753.	特願2003-015968
704.	特願2002-289209	754.	特願2003-016044
705.	特願2002-295332	755.	特願2003-016940
706.	特願2002-296911	756.	特願2003-017397
707.	特願2002-299429	757.	特願2003-021499
708.	特願2002-301875	758.	特願2003-024347
709.	特願2002-303838	759.	特願2003-024620
710.	特願2002-312131	760.	特願2003-025277
711.	特願2002-320102	761.	特願2003-027647
712.	特願2002-320704	762.	特願2003-027648
713.	特願2002-325909	763.	特願2003-031882
714.	特願2002-325920	764.	特願2003-032932
715.	特願2002-332232	765.	特願2003-038206
716.	特願2002-339344	766.	特願2003-040642
717.	特願2002-339392	767.	特願2003-043961
718.	特願2002-339541	768.	特願2003-050153
719.	特願2002-339551	769.	特願2003-050446
720.	特願2002-341195	770.	特願2003-052520
721.	特願2002-343807	771.	特願2003-052602
722.	特願2002-344279	772.	特願2003-052813
723.	特願2002-345597	773.	特願2003-052877
724.	特願2002-347401	774.	特願2003-053023
725.	特願2002-348760	775.	特願2003-054182
726.	特願2002-349042	776.	特願2003-054798
727.	特願2002-354594	777.	特願2003-054799
728.	特願2002-357768	778.	特願2003-054846
729.	特願2002-357900	779.	特願2003-054847
730.	特願2002-358019	780.	特願2003-054848
731.	特願2002-358967	781.	特願2003-054849
732.	特願2002-360972	782.	特願2003-055452
733.	特願2002-360975	783.	特願2003-056628
734.	特願2002-368112	784.	特願2003-061426
735.	特願2002-376555	785.	特願2003-063532
736.	特願2002-376774	786.	特願2003-065013
737.	特願2002-376831	787.	特願2003-071028
738.	特願2002-379214	788.	特願2003-072979
739.	特願2002-380624	789.	特願2003-074168
740.	特願2002-381888	790.	特願2003-076107
741.	特願2002-382170	791.	特願2003-078999
742.	特願2002-383870	792.	特願2003-079598
743.	特願2002-521644	793.	特願2003-079613
744.	特願2002-532458	794.	特願2003-082466
745.	特願2002-546564	795.	特願2003-083318
746.	特願2002-548185	796.	特願2003-083433
747.	特願2002-570743	797.	特願2003-083480
748.	特願2003-003450	798.	特願2003-085193
749.	特願2003-012550	799.	特願2003-089026
750.	特願2003-012694	800.	特願2003-090331

目録(9)

801.	特願2003-091446	851.	特願2003-127135
802.	特願2003-092654	852.	特願2003-127150
803.	特願2003-093642	853.	特願2003-128818
804.	特願2003-094272	854.	特願2003-128897
805.	特願2003-094719	855.	特願2003-129347
806.	特願2003-095770	856.	特願2003-131313
807.	特願2003-095884	857.	特願2003-132280
808.	特願2003-095885	858.	特願2003-132605
809.	特願2003-095886	859.	特願2003-132606
810.	特願2003-095904	860.	特願2003-135591
811.	特願2003-097283	861.	特願2003-136445
812.	特願2003-097327	862.	特願2003-139397
813.	特願2003-101917	863.	特願2003-140684
814.	特願2003-104928	864.	特願2003-142303
815.	特願2003-105362	865.	特願2003-143932
816.	特願2003-107267	866.	特願2003-145221
817.	特願2003-107268	867.	特願2003-145390
818.	特願2003-107647	868.	特願2003-147820
819.	特願2003-107885	869.	特願2003-150690
820.	特願2003-109575	870.	特願2003-153014
821.	特願2003-115750	871.	特願2003-153015
822.	特願2003-115793	872.	特願2003-153016
823.	特願2003-115847	873.	特願2003-153985
824.	特願2003-115888	874.	特願2003-154009
825.	特願2003-116232	875.	特願2003-154841
826.	特願2003-116895	876.	特願2003-155397
827.	特願2003-118161	877.	特願2003-155407
828.	特願2003-118186	878.	特願2003-158017
829.	特願2003-119749	879.	特願2003-161005
830.	特願2003-119930	880.	特願2003-164126
831.	特願2003-120934	881.	特願2003-170051
832.	特願2003-121233	882.	特願2003-170324
833.	特願2003-121261	883.	特願2003-170325
834.	特願2003-121273	884.	特願2003-170326
835.	特願2003-121780	885.	特願2003-170327
836.	特願2003-122245	886.	特願2003-170328
837.	特願2003-123984	887.	特願2003-170329
838.	特願2003-124654	888.	特願2003-170330
839.	特願2003-124655	889.	特願2003-170573
840.	特願2003-124826	890.	特願2003-171576
841.	特願2003-124829	891.	特願2003-171619
842.	特願2003-124833	892.	特願2003-172898
843.	特願2003-124835	893.	特願2003-175819
844.	特願2003-125388	894.	特願2003-177298
845.	特願2003-125403	895.	特願2003-180198
846.	特願2003-125405	896.	特願2003-182958
847.	特願2003-127090	897.	特願2003-192763
848.	特願2003-127093	898.	特願2003-192775
849.	特願2003-127109	899.	特願2003-194837
850.	特願2003-127130	900.	特願2003-197229

目録(10)

901. 特願2003-198340	951. 特願2003-338191
902. 特願2003-204075	952. 特願2003-339542
903. 特願2003-205349	953. 特願2003-340181
904. 特願2003-205710	954. 特願2003-342519
905. 特願2003-206546	
906. 特願2003-207698	
907. 特願2003-207771	
908. 特願2003-207772	
909. 特願2003-207850	
910. 特願2003-270049	
911. 特願2003-271473	
912. 特願2003-272421	
913. 特願2003-275055	
914. 特願2003-277958	
915. 特願2003-279130	
916. 特願2003-283972	
917. 特願2003-284055	
918. 特願2003-286640	
919. 特願2003-289138	
920. 特願2003-293912	
921. 特願2003-296474	
922. 特願2003-298558	
923. 特願2003-299424	
924. 特願2003-303979	
925. 特願2003-304452	
926. 特願2003-304453	
927. 特願2003-305689	
928. 特願2003-305844	
929. 特願2003-306137	
930. 特願2003-307564	
931. 特願2003-313014	
932. 特願2003-315355	
933. 特願2003-318801	
934. 特願2003-321497	
935. 特願2003-322948	
936. 特願2003-324974	
937. 特願2003-326510	
938. 特願2003-327645	
939. 特願2003-327907	
940. 特願2003-328600	
941. 特願2003-328840	
942. 特願2003-330418	
943. 特願2003-330569	
944. 特願2003-331848	
945. 特願2003-332756	
946. 特願2003-333798	
947. 特願2003-333932	
948. 特願2003-334036	
949. 特願2003-334083	
950. 特願2003-336365	

言忍定・付力口小青幸良

特許出願の番号	特願2003-175819
受付番号	20308550886
書類名	出願人名義変更届（一般承継）
担当官	森谷 俊彦 7597
作成日	平成16年 3月15日

<認定情報・付加情報>

【提出された物件の記事】

【提出物件名】	委任状（代理権を証明する書面） 1
---------	-------------------

特願 2003-175819

出願人履歴情報

識別番号 [000006792]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住所 埼玉県和光市広沢2番1号

氏名 理化学研究所

特願 2003-175819

出願人履歴情報

識別番号 [503359821]

1. 変更年月日 2003年10月 1日

[変更理由] 新規登録

住所 埼玉県和光市広沢2番1号
氏名 独立行政法人理化学研究所